

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. November 2011 (10.11.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/138300 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*B32B 25/04* (2006.01) *B32B 27/34* (2006.01)  
*B32B 25/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/057000

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Mai 2011 (03.05.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102010028541.2 4. Mai 2010 (04.05.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Recklinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PAWLIK, Andreas** [DE/DE]; Dorstener Str. 48, 45657 Recklinghausen (DE).  
**HÄGER, Harald** [DE/DE]; Am Dorn 11, 59348 Lüdinghausen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: COMPOSITE FORMED FROM A POLYAMIDE MOULDING COMPOSITION AND A VULCANIZED ELASTOMER

(54) Bezeichnung : VERBUND AUS EINER POLYAMIDFORMMASSE UND VULKANISIERTEM ELASTOMER

(57) Abstract: In a composite component assembled from at least one component piece comprising a polyamide moulding composition with at least one component piece comprising a vulcanized elastomer, the polyamide moulding composition comprises at least 40% by weight of a mixture of the following constituents: a) 60 to 99 parts by weight of polyamide and b) 1 to 40 parts by weight of a graft copolymer obtainable using the following monomers: a) 0.5% to 25% by weight, based on the graft copolymer, of a polyamine having at least 4 nitrogen atoms and also  $\beta$ ) 75% to 99.5% by weight, based on the graft copolymer, of polyamide-forming monomers selected from lactams,  $\omega$ -amino carboxylic acids and/or equimolar combinations of diamine and dicarboxylic acid, wherein the parts by weight of a) and b) sum to 100. The presence of the graft copolymer effectuates improved adherence between the component pieces.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verbundteil, das aus mindestens einem Teilstück aus einer Polyamidformmasse und mindestens einem Teilstück aus einem vulkanisierten Elastomer zusammengesetzt ist, besteht die Polyamidformmasse zu mindestens 40 Gew.-% aus der Mischung folgender Komponenten: a) 60 bis 99 Gew.-Teile Polyamid sowie b) 1 bis 40 Gew.-Teile eines Pfropfcopolymers, das unter Verwendung folgender Monomere hergestellt werden kann: a) 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymer, eines Polyamins mit mindestens 4 Stickstoffatomen sowie  $\beta$ ) 75 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymer, polyamidbildender Monomere, ausgewählt aus Lactamen,  $\omega$ -Aminocarbonsäuren und/oder äquimolaren Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäure, wobei die Summe der Gew.-Teile von a) und b) 100 beträgt. Die Anwesenheit des Pfropfcopolymers bewirkt eine verbesserte Haftung zwischen den Teilstücken.

WO 2011/138300 A1

## Verbund aus einer Polyamidformmasse und vulkanisiertem Elastomer

- Die Erfindung betrifft ein Verbundteil, das aus mindestens einem Teilstück aus einer Polyamidformmasse und mindestens einem Teilstück aus einem vulkanisierten Elastomer
- 5 zusammengesetzt ist. Die einzelnen Teilstücke sind makroskopische Formteile, nicht jedoch z. B. dispergierte Partikel in einem Kunststoff-Elastomer-Blend. Solche Blends sind daher keine Verbundteile im Sinne der Erfindung. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Verbundteile.
- 10 Verbundteile aus steifen thermoplastischen sowie gummielastischen Formteilen werden üblicherweise durch Kleben, Verschrauben, mechanisches Verkrallen oder unter Verwendung eines Haftvermittlers zusammengefügt, da bei den weitaus meisten Kombinationen von Thermoplast und Elastomer keine ausreichend feste Haftung erzielt werden kann.
- 15 In der EP 0142930 A2 wird ein Weg aufgezeigt, wie Verbunde aus Polyamiden und EPDM-Elastomeren hergestellt werden können. Hierbei wird dem Kautschuk als Vulkanisationsmittel ein Gemisch aus Dicumylperoxid und N,N'-m-Phenylendimaleinimid zugesetzt. Die erhaltenen Haftfestigkeiten sind jedoch für viele technische Anwendungen zu gering.
- 20 Die US 5132182 beschreibt, dass Polyamide mit einem Überschuss an Aminoendgruppen eine gute Haftung zu carboxylierten EPDM- oder NBR-Kautschuken aufweisen. In der US 5484848 wird eine andere Lösung dargestellt, die darin besteht, dass das Kautschukcompound ein ungesättigtes Silan enthält. Die erzielten Haftfestigkeitswerte sind in beiden Fällen beachtlich; die Verfahren sind jedoch mit einigen Nachteilen behaftet. So kann bei einer höheren
- 25 Konzentration von reaktiven Gruppen im Kautschukcompound eine unerwünschte Haftung an der bei der Vulkanisation üblicherweise verwendeten Metallform auftreten.
- In der JP 2004035729 A wird die Verwendung von Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) als haftvermittelnde Komponente in aliphatischen Polyamiden für den Verbund mit peroxidisch
- 30 vernetzbarem EPDM-Kautschuk beschrieben. Nachteilig beim TMPTMA sind dessen Migrationsfähigkeit und dessen wassergefährdender Charakter.

Ausgehend von diesem Stand der Technik stellte sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung eines festen Verbundes aus einem Teil aus einer Polyamidformmasse und einem

Teil aus einem vulkanisierten Elastomer zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile überwindet. Insbesondere sollten auch übliche Polyamid-Handelstypen eingesetzt werden können, die meistens einen Überschuss an Carboxylendgruppen besitzen.

- 5 Überraschend wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird, wenn die Polyamidformmasse hochverzweigte Pfropfcopolymere enthält, die aus einem Polyaminteil und aufgepfropften Polyamidketten bestehen.

10 Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verbundteil, das aus mindestens einem Teilstück aus einer Polyamidformmasse und mindestens einem Teilstück aus einem vulkanisierten Elastomer zusammengesetzt ist, wobei die Polyamidformmasse zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% aus der Mischung folgender Komponenten besteht:

15 a) 60 bis 99 Gew.-Teile, bevorzugt 65 bis 98 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 70 bis 97 Gew.-Teile Polyamid sowie

b) 1 bis 40 Gew.-Teile, bevorzugt 2 bis 35 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.-Teile eines Pfropfcopolymers, das unter Verwendung folgender Monomere hergestellt werden kann:

20  $\alpha$ ) 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 16 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymer, eines Polyamins mit mindestens 4, bevorzugt mindestens 8 und besonders bevorzugt mindestens 11 Stickstoffatomen sowie

25  $\beta$ ) 75 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 99 Gew.-% und besonders bevorzugt 84 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymer, polyamidbildender Monomere, ausgewählt aus Lactamen,  $\omega$ -Aminocarbonsäuren und/oder äquimolaren Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäure,

30 wobei die Summe der Gew.-Teile von a) und b) 100 beträgt.

Das Polyamid ist herstellbar aus einer Kombination von Diamin und Dicarbonsäure, aus einer  $\omega$ -Aminocarbonsäure oder dem entsprechenden Lactam. Grundsätzlich kann jedes Polyamid verwendet werden, beispielsweise PA6, PA66, PA610, PA88, PA612, PA810, PA108, PA9,

PA613, PA614, PA812, PA128, PA1010, PA10, PA814, PA148, PA1012, PA11, PA1014, PA1212 und PA12. Die Herstellung der Polyamide ist Stand der Technik. Selbstverständlich können auch hierauf basierende Copolyamide eingesetzt werden.

- 5 Das Polyamid kann auch ein Polyetheramid sein. Polyetheramide sind prinzipiell z. B. aus der DE-OS 30 06 961 bekannt. Sie enthalten als Comonomer ein Polyetherdiamin. Geeignete Polyetherdiamine sind durch Konversion der entsprechenden Polyetherdiole durch reduktive Aminierung oder Kupplung an Acrylnitril mit nachfolgender Hydrierung zugänglich (z. B. EP-A-0 434 244; EP-A-0 296 852). Sie besitzen in der Regel eine zahlenmittlere Molmasse von 230 bis  
10 4000; ihr Anteil am Polyetheramid beträgt bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%.

- Kommerziell verfügbare Polyetherdiamine ausgehend von Propylenglykol sind als JEFFAMIN<sup>®</sup> D-Typen bei der Fa. Huntsman kommerziell erhältlich. Grundsätzlich sind auch Polyetherdiamine ausgehend vom 1.4-Butandiol oder 1.3-Butandiol, oder gemischt aufgebaute  
15 Polyetherdiamine, etwa mit statistischer oder mit blockweiser Verteilung der von den Diolen herrührenden Einheiten, gut geeignet.

- Ebenso können auch Mischungen verschiedener Polyamide, ausreichende Verträglichkeit vorausgesetzt, verwendet werden. Verträgliche Polyamidkombinationen sind dem Fachmann  
20 bekannt; beispielsweise seien hier die Kombination PA6/PA66, PA12/PA1012, PA12/PA1212, PA612/PA12, PA613/PA12, PA1014/PA12 und PA610/PA12 sowie entsprechende Kombinationen mit PA11 aufgeführt. Im Zweifelsfall können verträgliche Kombinationen durch Routineversuche ermittelt werden.

- 25 In einer möglichen Ausführungsform wird eine Mischung aus 30 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 98 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 96 Gew.-% Polyamid im engeren Sinne sowie 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 4 bis 50 Gew.-% Polyetheramid verwendet.

- 30 Anstelle von aliphatischen Polyamiden kann vorteilhafterweise auch ein teilaromatisches Polyamid verwendet werden, dessen Dicarbonsäureanteil zu 5 bis 100 Mol-% von aromatischer Dicarbonsäure mit 8 bis 22 C-Atomen herrührt und das vorzugsweise einen Kristallschmelzpunkt  $T_m$  gemäß ISO 11357-3 von mindestens 250 °C, besonders bevorzugt von mindestens 260 °C und insbesondere bevorzugt von mindestens 270 °C besitzt. Derartige

Polyamide werden üblicherweise als PPA bezeichnet. Sie sind herstellbar aus einer Kombination von Diamin und Dicarbonsäure, gegebenenfalls unter Zusatz einer  $\omega$ -Aminocarbonsäure oder dem entsprechenden Lactam. Geeignete Typen sind beispielsweise PA66/6T, PA6/6T, PA6T/MPMDT (MPMD steht für 2-Methylpentamethylendiamin), PA9T, PA10T, PA11T, PA12T, PA14T sowie Copolykondensate dieser letzten Typen mit einem aliphatischen Diamin und einer aliphatischen Dicarbonsäure oder mit einer  $\omega$ -Aminocarbonsäure bzw. einem Lactam. Das teilaromatische Polyamid kann auch als Blend mit einem anderen, beispielsweise aliphatischen Polyamid, eingesetzt werden, beispielsweise mit PA6, PA66, PA11 oder PA12.

Eine andere geeignete Polyamidklasse sind transparente Polyamide; diese sind in den meisten Fällen amorph, können aber auch mikrokristallin sein. Sie können entweder für sich oder in Mischung mit aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamiden wie PA6, PA66, PA11 oder PA12 eingesetzt werden. Zum Erzielen einer guten Haftung kommt es nicht auf das Ausmaß der Transparenz an; entscheidend ist hier, dass der Glasübergangspunkt  $T_g$ , gemessen gemäß ISO 11357-3, mindestens 110 °C, bevorzugt mindestens 120 °C, besonders bevorzugt mindestens 130 °C und besonders bevorzugt mindestens 140 °C beträgt. Geeignete transparente Polyamide sind beispielsweise:

- 20 - Das Polyamid aus 1,12-Dodecandisäure und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan (PA PACM12), insbesondere ausgehend von einem 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan mit einem trans,trans-Isomerenanteil von 35 bis 65 %;
- das Polyamid aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2.2.4- und 2.4.4-Trimethylhexamethylendiamin,
- 25 - das Polyamid aus Isophthalsäure und 1.6-Hexamethylendiamin,
- das Copolyamid aus einem Gemisch aus Terephthalsäure/Isophthalsäure und 1.6-Hexamethylendiamin, gegebenenfalls in Mischung mit 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan,
- das Copolyamid aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan und Laurinlactam oder Caprolactam,
- 30 - das (Co)Polyamid aus 1.12-Dodecandisäure oder Sebacinsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan und gegebenenfalls Laurinlactam oder Caprolactam,
- das Copolyamid aus Isophthalsäure, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Laurinlactam oder Caprolactam,

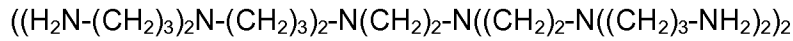
- das Polyamid aus 1.12-Dodecandisäure und 4.4'-Diaminodicyclohexylmethan (bei niedrigem trans,trans-Isomerenanteil),
- das Copolyamid aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure sowie einem alkylsubstituierten Bis(4-aminocyclohexyl)methan-Homologen, gegebenenfalls in  
5 Mischung mit Hexamethyldiamin,
- das Copolyamid aus Bis(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)methan, gegebenenfalls zusammen mit einem weiteren Diamin, sowie Isophthalsäure, gegebenenfalls zusammen mit einer weiteren Dicarbonsäure,
- das Copolyamid aus einer Mischung von m-Xylyldiamin und einem weiteren Diamin,  
10 z. B. Hexamethyldiamin, sowie Isophthalsäure, gegebenenfalls zusammen mit einer weiteren Dicarbonsäure wie z. B. Terephthalsäure und/oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure,
- das Copolyamid aus einer Mischung von Bis(4-amino-cyclohexyl)methan und Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)methan sowie aliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-  
15 Atomen, sowie
- Polyamide oder Copolyamide aus einer Mischung, die 1.14-Tetradecandisäure sowie ein aromatisches, arylaliphatisches oder cycloaliphatisches Diamin enthält.

Diese Beispiele können durch Hinzunahme weiterer Komponenten (z. B. Caprolactam,  
20 Laurinlactam oder Diamin/Dicarbonsäure-Kombinationen) oder durch teilweisen oder vollständigen Ersatz von Ausgangskomponenten durch andere Komponenten weitestgehend variiert werden.

Beim Pfcopolymer liegt die Aminogruppenkonzentration bevorzugt im Bereich von 100 bis  
25 2 500 mmol/kg.

Als Polyamin können beispielsweise folgende Substanzklassen verwendet werden:

- Polyvinylamine (Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 6, Seite 4921, Georg Thieme  
30 Verlag Stuttgart 1992);
- Polyamine, die aus alternierenden Polyketonen hergestellt werden (DE-OS 196 54 058);
- Dendrimere wie beispielsweise



(DE-A-196 54 179) oder

Tris(2-aminoethyl)amin, N,N-Bis(2-aminoethyl)-N',N'-bis[2-[bis(2-aminoethyl)amino]-ethyl]-1,2-ethandiamin,

5 3,15-Bis(2-aminoethyl)-6,12-bis[2-[bis(2-aminoethyl)amino]ethyl]-9-[2-[bis[2-bis(2-aminoethyl)amino]ethyl]amino]ethyl]3,6,9,12,15-pentaazaheptadecan-1,17-diamin (J. M. Warakowski, Chem. Mat. 1992, 4, 1000 - 1004);

10 - lineare Polyethylenimine, die durch Polymerisation von 4,5-Dihydro-1,3-oxazolen und anschließende Hydrolyse hergestellt werden können (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Seiten 1482 - 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987);

15 - verzweigte Polyethylenimine, die durch Polymerisation von Aziridinen erhältlich sind (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Seiten 1482 - 1487, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987) und die in der Regel folgende Aminogruppenverteilung besitzen:

25 bis 46 % primäre Aminogruppen,

30 bis 45 % sekundäre Aminogruppen und

20 16 bis 40 % tertiäre Aminogruppen.

Das Polyamin besitzt im bevorzugten Fall ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von maximal 20 000 g/mol, besonders bevorzugt von maximal 10 000 g/mol und insbesondere bevorzugt von maximal 5 000 g/mol.

25 Lactame bzw.  $\omega$ -Aminocarbonsäuren, die als polyamidbildende Monomere eingesetzt werden, enthalten 4 bis 19 und insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt werden  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\epsilon$ -Aminocapronsäure, Capryllactam,  $\omega$ -Aminocaprylsäure, Laurinlactam,  $\omega$ -Aminododecansäure und/oder  $\omega$ -Aminoundecansäure eingesetzt.

30 Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäure sind beispielsweise Hexamethyldiamin/Adipinsäure, Hexamethyldiamin/Dodecandisäure, Octamethyldiamin/Sebacinsäure, Decamethyldiamin/Sebacinsäure, Decamethyldiamin/Dodecandisäure, Dodecamethyldiamin/Dodecandisäure und

Dodecamethyldiamin/2,6-Naphthalindicarbonsäure. Daneben können aber auch alle anderen Kombinationen eingesetzt werden wie Decamethyldiamin/Dodecandisäure/Terephthalsäure, Hexamethyldiamin/Adipinsäure/Terephthalsäure,

- 5 Hexamethyldiamin/Adipinsäure/Caprolactam, Decamethyldiamin/Dodecandisäure/ $\omega$ -Aminoundecansäure, Decamethyldiamin/Dodecandisäure/Laurinlactam, Decamethyldiamin/Terephthalsäure/Laurinlactam oder Dodecamethyldiamin/2,6-Naphthalindicarbonsäure/Laurinlactam.

Es ist erwünscht, dass das Pfcopolymer einen substantiellen Anteil an Aminogruppen besitzt. Besonders bevorzugt liegt die Aminogruppenkonzentration des Pfcopolymers im Bereich von 150 bis 1 500 mmol/kg, insbesondere bevorzugt im Bereich von 250 bis 1 300 mmol/kg und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 1 100 mmol/kg. Unter Aminogruppen werden hier und im folgenden nicht nur Aminoendgruppen, sondern auch gegebenenfalls vorhandene sekundäre bzw. tertiäre Aminfunktionen des Polyamins verstanden.

15

Die Herstellung dieser Pfcopolymere ist in der EP-A-1 065 048 näher beschrieben.

Polyamidformmassen im Sinne dieser Erfindung sind Aufbereitungen von Polyamiden, die zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften oder zur Modifizierung der

20 Gebrauchseigenschaften vorgenommen wurden. Sie können beispielsweise folgende Zusätze enthalten:

- a) andere Polymere wie etwa Schlagzähmodifikatoren, ABS oder Polyphenylenether.

Hierbei ist darauf zu achten, dass keine Phasenumkehr stattfindet, dass also die Matrix der Formmasse aus Polyamid gebildet wird oder dass zumindest ein interpenetrierendes Netzwerk vorliegt. Dem Fachmann ist bekannt, dass die Phasenmorphologie in erster Linie von den Volumenanteilen der einzelnen Polymere sowie von den Schmelzeviskositäten abhängt. Wenn das andere Polymere eine deutlich höhere Schmelzeviskosität als das Polyamid besitzt, bildet das Polyamid auch dann die Matrix, wenn es zu weniger als 50 Volumenprozent des Thermoplastanteils, beispielsweise zu etwa 40 Volumenprozent, vorliegt. Dies ist insbesondere bei Blends mit Polyphenylenether relevant;

30

- b) faserförmige Verstärkungsstoffe wie beispielsweise Glasfasern mit rundem oder flachem Querschnitt, Carbonfasern, Aramidfasern, Fasern aus rostfreiem Stahl oder Kaliumtitanatwhisker;
- 5 c) Füllstoffe, wie beispielsweise Talkum, Glimmer, Silikat, Quarz, Zirkondioxid, Aluminiumoxid, Eisenoxide, Zinksulfid, Graphit, Molybdändisulfid, Titandioxid, Wollastonit, Kaolin, amorphe Kieselsäuren, Magnesiumcarbonat, Kreide, Kalk, Feldspat, Bariumsulfat, Leitfähigkeitsruß, Graphitfibrillen, Vollglaskugeln, Hohlglaskugeln oder gemahlene Glas;
- 10 d) Weichmacher wie z. B. Ester der p-Hydroxybenzoesäure mit 2 bis 20 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder Amide von Arylsulfonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen in der Aminkomponente, bevorzugt Amide der Benzolsulfonsäure;
- 15 e) Pigmente und/oder Farbstoffe wie Ruß, Eisenoxid, Zinksulfid, Ultramarin, Nigrosin, Perlglanzpigmente oder Metallfitter;
- f) Flammenschutzmittel wie beispielsweise Antimontrioxid, Hexabromcyclododecan, Tetrabrombisphenol, Borate, roter Phosphor, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, 20 Melamincyanurat und dessen Kondensationsprodukte wie Melam, Melem, Melon, Melaminverbindungen wie Melaminpyro- und -polyphosphat, Ammoniumpolyphosphat sowie phosphororganische Verbindungen bzw. deren Salze wie beispielsweise Resorcinoldiphenylphosphat, Phosphonsäureester oder Metallphosphinate;
- 25 g) Verarbeitungshilfsmittel wie beispielsweise Paraffine, Fettalkohole, Fettsäureamide, Paraffinwachse, Montanate oder Polysiloxane sowie
- h) Stabilisatoren wie z. B. Kupfersalze, Molybdänsalze, Kupferkomplexe, Phosphite, sterisch gehinderte Phenole, sekundäre Amine, UV-Absorber oder HALS-Stabilisatoren.

30

Als Elastomer können beispielsweise EPDM, EPM, ACM, Fluorkautschuk, NBR, H-NBR oder AEM einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. Die Elastomere werden in Form eines Kautschukcompounds eingesetzt, das beispielsweise Vulkanisationsmittel, Vulkanisationsaktivatoren, Öle und/oder Füllstoffe enthält.

EPDM-Kautschuk wird in bekannter Weise durch Polymerisation eines Gemisches aus Ethen und Propen sowie einem Dien in Gegenwart eines Ziegler-Natta-Katalysators, wie z. B. Diethylaluminiumchlorid, hergestellt. In der Regel wird ein Gemisch aus mehr als 25 % Ethen, 5 mehr als 25 Gew.-% Propen und 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% eines nicht konjugierten Diens wie Bicyclo(2.2.1)-heptadien, 1,5-Hexadien, 1,4-Dicyclopentadien und insbesondere 5-Ethylidennorbornen polymerisiert. EPM-Kautschuk wird entsprechend, aber ohne Dien, hergestellt.

10 ACM-Kautschuke (Acrylkautschuke) sind Copolymerisate bzw. Terpolymerisate aus Acrylsäureestern (z.B. Ethylacrylat und anderen Acrylaten) und 1-5% reaktiven Comonomeren. Die Herstellung erfolgt durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation. Typische Vernetzungskomponenten sind 2-Chlorethylvinylether, Chlorvinylacetat, N-Methylolacrylamid oder Glycidylmethacrylat. Die Vernetzung kann beispielsweise über Diamine erfolgen.

15 Geeignete Fluorkautschuke sind beispielsweise in K. Nagdi, Gummi-Werkstoffe, Seite 254 ff., Vogel-Verlag Würzburg 1981 sowie in The Vanderbilt Rubber Handbook, 13th Edition, pp. 211 ff., Vanderbilt Company Inc., Norwalk, Conn. 1990, beschrieben. Beispielhaft genannt seien Vinylidenfluorid/Hexafluorpropen-Copolymere,

20 Vinylidenfluorid/Hexafluorpropen/Tetrafluorethen-Terpolymere oder Vinylidenfluorid/Tetrafluorpropen/Perfluormethylvinylether-Terpolymere.

Geeignete Fluorkautschuke werden beispielsweise von DuPont unter der Bezeichnung Viton, von 3M unter dem Handelsnamen Fluorel, von Montefluos unter der Bezeichnung Tecnoflon 25 und von Daikin Kogyo Co., Japan, unter der Bezeichnung Dai-el hergestellt. Die Wahl der Kautschuktype richtet sich nach den gewünschten Vulkanisateigenschaften.

Die Fluorkautschuk-Compounds können neben dem Kautschuk eine begrenzte Anzahl von Zusatzstoffen enthalten wie beispielsweise Füllstoffe, Farbpigmente, Verarbeitungshilfsmittel, 30 Gleitmittel oder Metalloxide als Säureaufnehmer. Sie enthalten darüber hinaus ein Vulkanisiermittel.

Als Füllstoff können verschiedene Ruße und mineralische Füllstoffe eingesetzt werden. Als Verarbeitungshilfsmittel und Weichmacher kann u. a. flüssiger Fluorkautschuk verwendet

werden. Als Gleitmittel sind u. a. Carnauba-Wachs und niedermolekulares Polyethylen geeignet. In der Regel werden allen Fluorkautschuk-Mischungen Metalloxide, wie z. B. Magnesiumoxid, zugesetzt. Diese führen zu einem hohen Vernetzungsgrad und wirken gleichzeitig als Aufnehmer für Fluorwasserstoff, der während der Vulkanisation entsteht.

5

Für Fluorkautschuk-Mischungen geeignete Vernetzungsmittel basieren u. a. auf Bisphenolen und Phosphoniumverbindungen. Diese sind oftmals bereits im Basispolymer enthalten.

Fluorkautschuk-Typen, die kein Vernetzungsmittel enthalten, werden in der Regel mit Diaminverbindungen, wie z. B. Hexamethyldiamincarbonat, oder mit organischen Peroxiden in Anwesenheit von z. B. Triallylisocyanurat vernetzt.

10

Hinsichtlich geeigneter Zusatzstoffe und Vernetzungsmittel empfiehlt es sich, den Angaben der Fluorkautschuk-Hersteller, z. B. in den jeweiligen Produktbroschüren, zu folgen. Die Erfindung ist nicht auf bestimmte Vernetzungsmittel beschränkt.

15

Nitrilkautschuk (NBR) wird durch Copolymerisation von Acrylnitril und Butadien in Masseverhältnissen von ca. 51 : 48 bis 82 : 18 gewonnen. Seine Herstellung erfolgt praktisch ausschließlich in wässriger Emulsion. Die dabei resultierenden Emulsionen werden für den Einsatz im Rahmen dieser Erfindung zum Festkautschuk aufgearbeitet. H-NBR ist hydrierter Nitrilkautschuk.

20

AEM- (bzw. EACM-) Kautschuke sind Copolymere aus Ethylen, Acrylat (z.B. Methylacrylat) und einem dritten, carboxylhaltigen Monomeren, über das die beispielsweise aminische Vernetzung läuft (US 3883472). Derartige Elastomere, die dem ACM sehr ähnlich sind, sich jedoch durch bessere Festigkeit und Hitzebeständigkeit bei schlechterer Mineralölbeständigkeit auszeichnen, wurden 1975 erstmals von DuPont unter dem Markennamen VAMAC auf den Markt gebracht. Die Vernetzung erfolgt peroxidisch oder aminisch.

25

Die Kautschuke können in unfunctionalisierter Form vorliegen. In einzelnen Fällen kann die Verbundhaftung weiter verbessert werden, wenn der Kautschuk funktionalisiert wird, beispielsweise durch Einbringen von Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen.

30

Die Verbundteile können einstufig oder zweistufig hergestellt werden.

Beim zweistufigen Prozess wird zunächst das steife Formteil beispielsweise durch Spritzgießen, Extrudieren, Prägen oder Pressen hergestellt und in einem zweiten Schritt mit dem ggf. vorgeformten Kautschuk-Compound beaufschlagt und den Vulkanisationsbedingungen des Kautschuks ausgesetzt. Das Beaufschlagen des steifen Formteils mit dem Kautschuk kann durch Pressen, Prägen, Spritzgießen oder Extrudieren geschehen.

Beim zweistufigen Spritzgießverfahren geht man ähnlich vor wie bei der zweistufigen Herstellung von Zweifarbenspritzteilen. Als Einlegeteil verwendet man ein Formteil der genannten harten Werkstoffe. Zylinder und Schnecken der Spritzgießmaschine sind in bekannter Weise für die Kautschukverarbeitung ausgelegt und das Werkzeug auf Vulkanisationstemperatur beheizbar. Wenn äußere Entformungshilfsmittel verwendet werden, so ist dafür Sorge zu tragen, daß sie nicht in die Grenzschicht der Werkstoffe gelangen, da sie die Verbundhaftung beeinträchtigen können.

Die optimalen Vulkanisationsbedingungen hängen von der gewählten Kautschukmischung, insbesondere ihrem Vulkanisationssystem, und der Formteilgestaltung ab. Dabei kann man sich auf die bekannten Erfahrungswerte stützen.

Geeignete Massetemperaturen der Kautschukmischung im Zylinder liegen im allgemeinen im Bereich von 40 bis 80 °C, vorzugsweise von 60 bis 70 °C. Sie können im Einzelfall jedoch auch höher sein.

Geeignete Werkzeugtemperaturen richten sich nach den Erweichungstemperaturen der Einlegeteile. Sie liegen im allgemeinen im Bereich von 140 bis 200 °C. Wenn die Erweichungsbereiche der Einlegeteile es zulassen, wählt man Temperaturen im oberen Bereich, z. B. zwischen 170 und 190 °C. Die Vulkanisationszeiten richten sich außer nach der Kautschukmischung nach den Vulkanisationstemperaturen und nach der Geometrie der Teile. Sie liegen im allgemeinen zwischen 30 s und 15 min; niedrigere Temperaturen und dickere Kautschukteile erfordern längere Zeiten.

Beim Beaufschlagen und Ausvulkanisieren nach dem zweistufigen Extrusionsverfahren wird z. B. ein in der ersten Stufe hergestelltes Profil aus einer Polyamidformmasse, z. B. ein Rohr, mit

der Kautschukmasse ummantelt und gegebenenfalls unter Druck ausvulkanisiert. Entsprechend verfährt man mit Platten aus Polyamidformmassen.

Beim einstufigen Spritzgießverfahren arbeitet man analog zum einstufigen

- 5 Zweifarbenspritzgießverfahren. In diesem Fall ist eine Spritzgießmaschine für die Thermoplastverarbeitung, die andere für die Kautschukverarbeitung ausgerüstet. Das Werkzeug bzw. die Kavität für die Kautschukmasse wird auf die vorgegebene Vulkanisiertemperatur aufgeheizt, die unter der Erstarrungstemperatur der Polyamidformmasse liegen sollte.

10

Anwendungszwecke für die erfindungsgemäßen Bauteile aus den Polyamidformmassen einerseits und den genannten Kautschuk-Compounds andererseits sind z. B. Dichtungen, Gehäuse für Motoren, Pumpen und elektrisch betriebene Werkzeuge, Walzen, Reifen, Kupplungen, Anschlagpuffer, Transportbänder sowie schall- und schwingungsdämpfende

15 Bauteile.

Die Erfindung wird nachfolgend beispielhaft erläutert.

Herstellung eines geeigneten Ppropfcopolymeren:

- 20 4,75 kg Laurinlactam wurden in einem Aufheizkessel bei 180 bis 210 °C aufgeschmolzen und in einen druckfesten Polykondensationskessel überführt. Dann wurden 250 ml Wasser und 57 ppm hypophosphorige Säure zugegeben. Die Laurinlactamspaltung wurde bei 280 °C unter dem sich einstellenden Eigendruck durchgeführt. Anschließend wurde innerhalb von 3 h auf einen Restwasserdampfdruck von 3 bar entspannt und 250 g Polyethylenimin (Lupasol G 100,
- 25 Polyethylenimin der BASF AG, Ludwigshafen) zugegeben. Danach wurde auf Normaldruck entspannt und unter Überleiten von Stickstoff 2 h bei 250 °C polykondensiert. Die klare Schmelze wurde über eine Schmelzepumpe als Strang ausgetragen, im Wasserbad abgekühlt und anschließend granuliert. Eigenschaften des resultierenden Polymers:

Schmelztemperatur  $T_m$ : 170 °C,

- 30 Aminogruppenkonzentration: 879 mmol/kg,  
Carboxylendgruppenkonzentration: < 10 mmol/kg.

Eingesetztes Polyamid (PA): Copolyamid aus 32,5 mol-% Terephthalsäure, 12,5 mol-% Isophthalsäure, 5 mol-% Adipinsäure und 50 mol-% Hexamethylendiamin.

Kautschukcompound:

5	BUNA® EP G6170 (EPDM)	92,50 phr
	VESTENAMER® 8012 (Polyoctenamer)	7,50 phr
	Durex 0 (Ruß)	100,00 phr
	Sunpar 150 (paraffinisches Öl)	30,00 phr
	ZnO RS (Zinkoxid)	5,00 phr
10	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	2,00 phr
	Triallylcyanurat	1,50 phr
	Vulkanox HS (Alterungsschutzmittel)	2,00 phr
	Perkadox 14/40 (Vulkanisationsmittel)	7,50 phr
	Gesamt	248,00 phr

15

Herstellung und Prüfung von Kunststoff-Kautschuk-Verbunden:

In den Beispielen 1 und 2 wurden das Profcopolymer sowie im Beispiel 2 und im Vergleichsbeispiel 2 die Glasfasern über einen Doppelschneckenknetter in die Schmelze des Polyamids eingearbeitet. Von den Formmassen wurden Platten mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm x 4 mm gespritzt. Entsprechende Platten wurden vom Kautschukcompound gepresst.

20

Platten der Polyamidformmassen wurden anschließend mit Platten des Kautschukcompounds bei einem Stempeldruck von 200 bar für 15 min bei 180 °C mit Hilfe einer Schwabenthan Polystat 200T verpresst. Danach wurde die Verbundhaftung mittels eines Schälversuchs ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Man erkennt, dass bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 die Verbundhaftung wesentlich verbessert ist.

25

Tabelle 1: Versuchsergebnisse

<b>Beispiele</b>	<b>VB1<sup>b)</sup></b>	<b>1</b>	<b>VB2<sup>b)</sup></b>	<b>2</b>
PA [Gew.-Tle.]	100	80	70	55
Pfropfcopolymer [Gew.-Tle.]	-	20	-	15
Glasfaser [Gew.-Tle.] <sup>a)</sup>	-	-	30	30
Trennwiderstand [N/mm]	1,5	10,5	1,5	14,4

<sup>a)</sup> ChopVantage HP 3610 (PPG)

5 <sup>b)</sup> Vergleichsbeispiele

## Patentansprüche:

- 5
1. Verbundteil, das aus mindestens einem Teilstück aus einer Polyamidformmasse und mindestens einem Teilstück aus einem vulkanisierten Elastomer zusammengesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidformmasse zu mindestens 40 Gew.-% aus der Mischung folgender Komponenten besteht:
- 10
- a) 60 bis 99 Gew.-Teile Polyamid sowie
- b) 1 bis 40 Gew.-Teile eines Pfropfcopolymers, das unter Verwendung folgender Monomere hergestellt werden kann:
- 15
- α) 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymer, eines Polyamins mit mindestens 4 Stickstoffatomen sowie
- β) 75 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymer, polyamidbildender Monomere, ausgewählt aus Lactamen, ω-Aminocarbonsäuren und/oder äquimolaren Kombinationen von Diamin und Dicarbonsäure,
- wobei die Summe der Gew.-Teile von a) und b) 100 beträgt.
- 20
2. Verbundteil gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidformmasse ein aliphatisches Polyamid enthält.
- 25
3. Verbundteil gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidformmasse ein teilaromatisches Polyamid enthält, dessen Dicarbonsäureanteil zu 5 bis 100 Mol-% von aromatischer Dicarbonsäure mit 8 bis 22 C-Atomen herrührt.
- 30
4. Verbundteil gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das teilaromatische Polyamid einen Kristallitschmelzpunkt  $T_m$  gemäß ISO 11357-3 von mindestens 250°C besitzt.
5. Verbundteil gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidformmasse ein transparentes Polyamid enthält.
6. Verbundteil gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Glasübergangspunkt  $T_g$  des transparenten Polyamids gemäß ISO 11357-3 mindestens 110°C beträgt.

7. Verbundteil gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin ein verzweigtes Polyethylenimin ist, das durch Polymerisation von Aziridinen erhältlich ist.
- 5
8. Verbundteil gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Elastomer ein EPDM, ein EPM, ein ACM, ein Fluorkautschuk, ein NBR, ein H-NBR und/oder ein AEM ist.
- 10
9. Verbundteil gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vulkanisierte Elastomer durch Vulkanisieren eines Kautschukcompounds erhalten wird, das neben dem Elastomer Zusatzstoffe enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe Vulkanisationsmittel, Vulkanisationsaktivatoren, Öle und Füllstoffe.
- 15
10. Verfahren zur Herstellung eines Verbundteils gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kautschukcompound im Kontakt mit der Polyamidformmasse vulkanisiert wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/057000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. B32B25/04 B32B25/08 B32B27/34  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 216 823 A2 (DEGUSSA [DE]) 26 June 2002 (2002-06-26) paragraphs [0001] - [0061]; claims 1-21 -----	1-10
X	EP 1 065 048 A2 (DEGUSSA [DE]) 3 January 2001 (2001-01-03) cited in the application paragraphs [0001] - [0080]; claims 1-22 -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July 2011

Date of mailing of the international search report

03/08/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ansorge, Markus

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/057000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1216823	A2	26-06-2002	AT 243116 T 15-07-2003
			AU 9737501 A 27-06-2002
			BR 0106242 A 20-08-2002
			CA 2365800 A1 23-06-2002
			CN 1363465 A 14-08-2002
			DE 10065177 A1 27-06-2002
			ES 2198381 T3 01-02-2004
			JP 4090736 B2 28-05-2008
			JP 2002234122 A 20-08-2002
			KR 20020051849 A 29-06-2002
			NO 20016309 A 24-06-2002
			PT 1216823 E 28-11-2003
			US 2002082352 A1 27-06-2002
EP 1065048	A2	03-01-2001	AT 272497 T 15-08-2004
			BR 0002904 A 30-01-2001
			CA 2312582 A1 29-12-2000
			CN 1290601 A 11-04-2001
			ES 2223343 T3 01-03-2005
			JP 3860395 B2 20-12-2006
			JP 2001071436 A 21-03-2001
			KR 20010049644 A 15-06-2001
			US 6355358 B1 12-03-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/057000

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. B32B25/04 B32B25/08 B32B27/34 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) B32B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 216 823 A2 (DEGUSSA [DE]) 26. Juni 2002 (2002-06-26) Absätze [0001] - [0061]; Ansprüche 1-21 -----	1-10
X	EP 1 065 048 A2 (DEGUSSA [DE]) 3. Januar 2001 (2001-01-03) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001] - [0080]; Ansprüche 1-22 -----	1-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. Juli 2011		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 03/08/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ansorge, Markus

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/057000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1216823	A2	26-06-2002	AT 243116 T 15-07-2003
			AU 9737501 A 27-06-2002
			BR 0106242 A 20-08-2002
			CA 2365800 A1 23-06-2002
			CN 1363465 A 14-08-2002
			DE 10065177 A1 27-06-2002
			ES 2198381 T3 01-02-2004
			JP 4090736 B2 28-05-2008
			JP 2002234122 A 20-08-2002
			KR 20020051849 A 29-06-2002
			NO 20016309 A 24-06-2002
			PT 1216823 E 28-11-2003
			US 2002082352 A1 27-06-2002
EP 1065048	A2	03-01-2001	AT 272497 T 15-08-2004
			BR 0002904 A 30-01-2001
			CA 2312582 A1 29-12-2000
			CN 1290601 A 11-04-2001
			ES 2223343 T3 01-03-2005
			JP 3860395 B2 20-12-2006
			JP 2001071436 A 21-03-2001
			KR 20010049644 A 15-06-2001
			US 6355358 B1 12-03-2002