

(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
19. September 2013 (19.09.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/135677 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C09J 177/00 (2006.01) C09J 9/02 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/054972
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
12. März 2013 (12.03.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2012 203 794.2 12. März 2012 (12.03.2012) DE
- (71) **Anmelder:** HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE). FRAUNHOFER
GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE];
Hansastr. 27c, 80686 München (DE).
- (72) **Erfinder:** HEUCHER, Reimar; Am Eggershof 22, 50259
Pulheim (DE). KOPANNIA, Siegfried; Ringofenweg 3,
47809 Krefeld (DE). MCARDLE, Ciaran; 17 Foxrock
Manor, Leopardstown Road, Dublin, 18 (IE). STUVE,
Manuela; Heinrich-Hertz-Str. 2, 28215 Dörverden (DE).
KOLBE, Jana; Bürgerwohlsweg 93, 28215 Bremen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, 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, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
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)



WO 2013/135677 A1

(54) **Title:** ELECTRICALLY DIVISIBLE POLYAMIDE ADHESIVE

(54) **Bezeichnung :** ELEKTRISCH LÖSBARER POLYAMID-KLEBSTOFF

(57) **Abstract:** A hotmelt adhesive comprising - 20 to 90% by weight of at least one polyamide having a molecular weight (M_w) of 10 000 to 250 000 g/mol, - 1 to 25% by weight of at least one organic or inorganic salt, - 0 to 60% by weight of further additives, the adhesive having a softening point of 100°C to 220°C. Additionally described is a process for reversible bonding of substrates, wherein the adhesive bond is divided after application of an electrical voltage under tension.

(57) **Zusammenfassung:** Schmelzklebstoff enthaltend - 20 bis 90 Gew.-% mindestens eines Polyamids mit einem Molekulargewicht (M_w) von 10000 bis 250000g/mol, - 1 bis 25 Gew.-% mindestens eines organischen oder anorganischen Salzes, - 0 bis 60 Gew.-% weitere Additive, wobei der Klebstoff einen Erweichungspunkt von 100 °C bis 220 °C aufweist. Weiterhin wird ein Verfahren zum reversiblen Verkleben von Substraten beschrieben, wobei die Klebstoffbindung nach Anlegen einer elektrischen Spannung unter Zug gelöst wird.

Elektrisch lösbarer Polyamid-Klebstoff

Die Erfindung betrifft einen Schmelzklebstoff auf Basis von Polyamiden, der als Schicht unter Einwirkung einer elektrischen Spannung seine Klebkraft vermindert. Die Erfindung betrifft weiter einen Klebstoff, der aus Polyamiden aufgebaut ist und ionisch leitfähige Bestandteile enthält.

Klebstoffe, die ionische Flüssigkeiten enthalten sind bekannt, ebenso verschiedene ionische Flüssigkeiten, die in Festkörpern eine Leitfähigkeit erzeugen können.

Die US-2004-0097755 beschreibt eine ionische Zusammensetzung, die in der Lage ist Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden. Dabei soll die Zusammensetzung einen Schmelzpunkt von bis zu 100 °C aufweisen und ein quaternäres Aminsalz enthalten. Das Mengenverhältnis des Aminsalzes und der organischen Komponente sollte zwischen 1: 1,5 bis 1: 2,5 betragen.

Die US 7183433 beschreibt ionische Zusammensetzungen mit einem Erstarrungspunkt bis zu 100 °C. Es werden ebenfalls quartäre oder neutralisierte Amine als Salz beschrieben, als organische Komponente werden niedermolekulare Substanzen, wie Harnstoffe, Ester, Ketone, Phenole oder Amide beschrieben.

Die WO-2008/150227 beansprucht eine elektrisch erweichbare Klebstoffzusammensetzung, die eine Klebkraft aufweisen soll, wobei bei Anlegen einer Spannung diese Klebkraft vermindert wird. Dabei soll diese Zusammensetzung jedoch ionisch leitfähige Eigenschaften aufweisen. Die Zusammensetzung soll insbesondere Partikel und Fasern enthalten, die ionisch leitfähige Kanäle bilden. Während über die Art und Zusammensetzung der ionisch leitfähigen Partikel weitere Aussagen gemacht werden, ist die Beschreibung ohne weitere Spezifikationen der entsprechenden Bindemittel.

Die WO2001/05584 und die US 2008/0283415 A1 beschreiben Klebstoffe, die aus verschiedenen Polymeren und ionisch leitfähigen Substanzen bestehen, Es handelt sich dabei um 1-Komponenten- oder 2-Komponenten-Reaktivklebstoffe auf der Basis von

Acrylaten und/oder Epoxiden. Die Klebkraft wird dabei durch Reaktion der Acrylat- oder Epoxidgruppen aufgebaut.

Die Zusammensetzungen gemäß Stand der Technik sind teilweise weniger geeignet als Schmelzklebstoffe eingesetzt zu werden. Werden keine polymeren Basiskomponenten eingesetzt, ist der Schmelzpunkt bzw. der Erstarrungspunkt relativ niedrig, sodass schon durch übliche Umgebungstemperatur eine feste Haftung nicht sichergestellt ist. Die Verwendung von Substanzen, die ionisch leitfähige Kanäle bilden, schränkt die möglichen Zusammensetzungen ein. Die Polymere in den Klebstoffen müssen den Anforderungen an Schmelzklebstoffe in ihren Eigenschaften entsprechen. Außerdem ist es zweckmäßig solche Bestandteile auszuwählen, die nur geringe Einschränkungen in Bezug auf Arbeitsschutz erfordern.

Aufgabe der Erfindung ist es deswegen einen Schmelzklebstoff bereitzustellen, der als Schmelzklebstoff die notwendigen Eigenschaften zur Schmelzapplikation aufweist. Weiterhin soll dieser Klebstoff eine ionische Substanz enthalten, die stabil mischbar ist und den Schmelzpunkt für eine entsprechende Anwendung nur gering beeinflusst. Weiterhin soll die Zusammensetzung als Klebstoffschicht zwischen 2 Substraten appliziert eine gute Klebstoffbindung hervorbringen. Unter Anlegung von Spannung quer durch die Klebstoffschicht soll die Verklebung geschwächt werden, sodass ein Lösen der Substrate voneinander möglich ist.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Schmelzklebstoff enthaltend - 20 bis 90 Gew.-% mindestens eines Polyamids mit einem Molekulargewicht (M_w) von 10000 bis 250000 g/mol, - 1 bis 25 Gew.-% mindestens eines organischen oder anorganischen Salzes, - 0 bis 60 Gew.-% weitere Additive, wobei der Klebstoff einen Erweichungspunkt von 80 °C bis 220 °C aufweist .

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) als auch das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) werden mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum reversiblen Verkleben von zwei Substraten miteinander, wobei die zwei Substrate mit dem geschmolzenen Klebstoff miteinander verklebt werden, diese Klebschicht zu einem späteren Zeitpunkt unter Anlegen

einer elektrischen Spannung ihre Klebkraft verliert und die Substrate voneinander lösbar sind.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung muss ein Polyamid enthalten. Dieses verleiht dem Klebstoff die zu seiner Verwendung als Schmelzklebstoff notwendigen Eigenschaften, wie Klebkraft, Adhäsion, Kohäsion, Schmelzverhalten oder Stabilität. Diese Grundeigenschaften können gegebenenfalls durch Additive und Zusatzstoffe verändert werden.

Für Schmelzklebstoffe geeignete Polyamide sind aus organischen Polycarbonsäuren umgesetzt mit Diaminen erhältlich. Dabei können die Bestandteile in weiten Grenzen variiert werden, insbesondere sind Dicarbonsäuren und Diamine geeignet. Es kann sich um aliphatische oder aromatische Carbonsäuren handeln, bevorzugt sind auch Dimerfettsäuren geeignet. Für eine Verwendung als Schmelzklebstoff sollen diese Polyamide bei erhöhter Temperatur schmelzen, beispielsweise von 100 bis 220 °C. Bei Raumtemperatur sind die Polyamide fest. Die Auswahl der Carbonsäuren und der Amine hat so zu erfolgen, dass keine vergelten und vernetzten Umsetzungsprodukte erhalten werden. Solche Polyamide sind im Prinzip dem Fachmann bekannt.

Eine Gruppe geeigneter Polyamide sind solche, die auf Basis von Dicarbonsäuren und Diaminen hergestellt werden können. Beispielsweise können als erfindungsgemäß geeignete Polyamide solche auf Basis von Dimerfettsäure-freien Polyamiden ausgewählt werden. Diese sind herstellbar aus

- 80 bis 100 mol %, einer oder mehrerer C4-C24 - Dicarbonsäure(n),
- 20 bis 0 mol% anderer Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren,
- 10 bis 90 mol %, mindestens eines aliphatischen Diamines,
- 10 bis 80 mol %, eines oder mehrerer cycloaliphatischer Diamine,
- 0 bis 50 mol % Polyoxyalkylendiaminen,

wobei die Summe der eingesetzten Diamine und der Carbonsäuren jeweils 100 mol % ergibt.

Eine andere Gruppe geeigneter Polyamide sind solche, die auf Basis von Dimerfettsäure und Polyaminen hergestellt werden können. Beispielsweise lassen sich Polyamide einsetzen, die aus folgenden Komponenten aufgebaut sind:

- 50 bis 98 mol% Dimer- bzw. Polymerfettsäure,
 - 2 bis 50 mol% C6 bis C24 aliphatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäure,
 - 0 bis 10 mol% C12 bis C18- Monocarbonsäuren,
- wobei die Summe 100 mol% ergeben soll und
- 100 bis 60 mol% aliphatische und/ oder cycloaliphatische Diamine,
 - 0 bis 40 mol% Polyoxyalkylendiamine,
- wobei die Summe ebenfalls 100 mol% ergeben soll.

Dimer- bzw. Polymerfettsäuren im Sinne dieser Erfindung sind dabei solche Fettsäuren, die in bekannter Weise durch Dimerisierung von natürlichen Rohstoffen gewonnen werden können. Diese werden aus ungesättigten langkettigen Fettsäuren hergestellt und anschließend durch Destillation gereinigt. Als technische Dimerfettsäure sind dabei je nach Reinheitsgrad weniger als 5 % monobasische Fettsäuren enthalten, im wesentlichen C18-Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure, bis zu 98 Gew.% C36-dibasische Fettsäuren (Dimerfettsäuren im engeren Sinne) und noch geringe Anteile höhere polybaische Fettsäuren ("Trimersäuren"). Die relativen Verhältnisse der Monomer-, Dimer- und Trimerfettsäuren in dem Polymerfettsäuregemisch hängen von der Natur der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab, sowie den Polymerisations- Dimerisations- bzw. Oligomerisationsbedingungen und dem Grad der destillativen Trennung. Durch Destillation aufgereinigte Dimerfettsäuren enthalten bis zu 98 Gew.% an dimerer Fettsäure. In einem weiteren Aufarbeitungsschritt können diese Dimerfettsäuren noch hydriert werden. Auch solche hydrierten Dimerfettsäuren können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Als andere geeignete Carbonsäuren oder zusätzlich zu den Dimerfettsäuren soll die Säure-Komponente des Polyamids noch C4-C24-Dicarbonsäuren enthalten. Beispiele derartiger Dicarbonsäuren sind Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Glutarsäure, Korksäure oder Pimelinsäure oder deren Mischungen. Es können auch Anteile an aromatischen Dicarbonsäuren, wie zum Beispiel Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Dicarbonsäuren bei der Synthesereaktion eingesetzt werden.

Es ist ebenfalls möglich Anteile von langkettigen Aminocarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen, wie 11-Aminoundecansäure, Lauryllactam oder ϵ -Caprolactam zuzusetzen.

Die Diamin-Komponente besteht im wesentlichen aus einem oder mehreren aliphatischen Diaminen, wobei die Aminogruppen sich an den Enden der Kohlenstoffketten befinden. Die aliphatischen Diamine können 2 bis zu 20 Kohlenstoffatome enthalten, wobei die aliphatische Kette linear oder verzweigt sein kann. Beispiele sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, 1,4-Diaminobutan, 1,3-Pentandiamin, Methylpentandiamin, Hexamethyldiamin, Trimethyl-hexamethyldiamin, 2-(2-aminomethoxy)ethanol, 2-Methylpentamethyldiamin, C11-Neopentandiamin, Diaminodipropylmethylamin oder 1,12-Diaminododecan. Besonders bevorzugte primäre Alkyldiamine sind C2-C12-Diamine mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen.

Die Amino-Komponente kann weiterhin cyclische Diamine oder heterocyclische Diamine enthalten wie zum Beispiel 1,4-Cyclohexandiamin, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, Piperazin, Cyclohexan-bis-(methylamin), Isophorondiamin, Dimethylpiperazin, Dipiperidylpropan, Norbornan-diamin oder m-Xylyldiamin. Eine besondere Ausführungsform setzt eine Mischung aus Alkyldiaminen und cyclischen Diaminen ein.

Wenn das Polyamid eine höhere Flexibilität aufweisen soll, können zusätzlich noch Polyoxyalkyldiamine, wie zum Beispiel Polyoxyethylendiamine, Polyoxypropylendiamine oder Polytetrahydrofurandiamine, zusätzlich verwendet werden. Dabei haben die Polyoxyalkyldiamine bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen 150 und 4000 g/mol, vorzugsweise zwischen 300 und 3000 g/mol (Zahlenmittel, M_N). Die Menge kann dabei insbesondere von 2 bis 30 Mol% der Aminkomponente betragen.

Bei der Auswahl der einsetzbaren monofunktionellen, difunktionellen oder trifunktionellen Rohstoffe ist zu berücksichtigen, dass schmelzbare, d.h. nicht vernetzte Produkte erhalten werden. Durch den Aufbau von linearen Polyamiden wird eine niedrigere Viskosität in der Schmelze erhalten.

Allgemein werden die Mengen der Amine und der Carbonsäuren so gewählt, dass äquivalent Mengen Amin/ Carbonsäure vorliegen, es können Polyamide mit Carboxyl- oder mit Aminendgruppen erhalten werden. Beispielsweise kann die Säurezahl zwischen 1 bis 20 mgKOH/g (DIN 53176) liegen. Durch die Auswahl der kurzkettigen Diamine und der aliphatischen Dicarbonsäuren sowie die Reinheit der Dimerfettsäure lassen sich

sowohl die Viskosität und das Viskositäts-Temperatur-Profil sowie der Erweichungspunkt des Polyamids einstellen, dass der Schmelzklebstoff für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet ist. Das Molekulargewicht (Gewichtsmittleres Molekulargewicht, M_w , wie über GPC erhältlich) kann zwischen 10000 und 250000 g/mol betragen, insbesondere bis 150000 g/mol.

Die entsprechenden Polyamide sollen in aufgeschmolzenem Zustand eine Viskosität soll zwischen 1000 und 100000 mPas betragen (gemessen bei 220°C, Brookfield Thermosel RVT, EN ISO 2555), bevorzugt bis 50000 mPas, insbesondere von 1000 bis zu 10000 mPas. Der Erweichungspunkt eines geeigneten Polyamids soll zwischen 100 bis 220°C liegen ("Ring and Ball" – nach ISO 4625-1), insbesondere über 140°C bis zu 200°C.

Eine bevorzugt geeignete erfindungsgemäße Ausführungsform setzt Polyamide ein, hergestellt aus 50 bis 75 mol% Dimerfettsäuren, 25 bis 50 mol% aliphatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäure mit 6 bis 24 C-Atomen, insbesondere C6 bis C18, und 0 bis 10 mol% Monocarbonsäuren, wobei die Summe der 100 mol% ergeben soll.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform setzt Amine als Mischung ein aus 70 bis 98 mol% eines Gemisch aliphatischer und cycloaliphatischer Diamine, insbesondere mit 2 bis 12 C-Atomen, sowie 2 bis 30 mol% Polyoxyalkylen-Diamine auf Basis von p-Tetrahydrofuran oder Polypropylenglykol, wobei die Summe ebenfalls 100 mol% ergeben soll.

Verfahren zum Herstellen von Polyamiden sind bekannt. Dabei werden die Rohstoffe aufgeschmolzen und getrocknet und in der Wärme miteinander umgesetzt. Dabei wird entstehendes Reaktionswasser aus der Mischung entfernt. Nach Erhalten des geeigneten Molekulargewichts wird das Polymer abgefüllt und abgekühlt. Das Polymer kann in Form von Blöcken, Stangen, Granulaten abgefüllt werden. Es können aber auch direkt nach der Polymersynthese die weiteren Zusatzstoffe zugesetzt werden.

Aus den erfindungsgemäß geeigneten Polyamiden können zusammen mit üblichen Zusatzstoffen Schmelzklebstoffe hergestellt werden. Beispielsweise können Weichmacher, Haftvermittler, Stabilisatoren, Antischaummittel, Verlaufsmittel oder Füllstoffe zu-

sätzlich enthalten sein. Weichmacher erhöhen die Plastizität der Zusammensetzungen, beispielsweise sind polare Weichmacher wie Ester, langkettige Amine, Sulfonester einsetzbar. Weiterhin können in untergeordneten Mengen Füllstoffe eingesetzt werden, z.B. Silikate, Talk, Calciumcarbonate, Tone, Ruß oder Farbpasten bzw. Pigmente. Elektrisch leitfähige Pigment und Füllstoffe sollen bevorzugt nicht eingesetzt werden. Insbesondere enthalten die Schmelzklebstoffe jedoch nur geringe Anteile unter 5 Gew.-% an Pigmenten oder Füllstoffen, insbesondere sind sie frei von Füllstoffen.

Eine Ausführungsform setzt im Schmelzklebstoff Polyamide ein in einer Menge bis 90 Gew.-%. Zusätzlich können weitere Schmelzklebstoffpolymere enthalten sein, wie beispielsweise Polyurethane, Polyacrylate oder Polyester, diese müssen in der Schmelze mit dem Polyamid verträglich sein und eine stabile homogene Schmelze bilden. Dabei kann die Menge der weiteren Polymere bis zu 30% bezogen auf die Menge des Polyamids betragen.

Außerdem ist es möglich, dass die Zusammensetzung Antioxidantien enthält. Dabei eignen sich insbesondere Antioxidantien vom Typ der sterisch gehinderten Phenole oder der aromatischen Aminderivate in Mengen bis zu 2,5 Gew.% bezogen auf das Polymer. Geeignete Additive sind dem Fachmann bekannt. Er kann sie nach dem Anwendungszweck und ihren Eigenschaften auswählen.

Erfindungsgemäß ist es notwendig, dass der Schmelzklebstoff mindestens ein organisches oder anorganisches Salz enthält. Darunter sind salzartige Verbindungen zu verstehen, diese können bei Raumtemperatur (25°C) fest oder flüssig sein. Es kann sich um feste Salze handeln, es können auch sogenannte ionic liquids eingesetzt werden. Die Salze können in dem Polyamid gelöst vorliegen, sie können dispergiert vorliegen, sie können an Polymergruppen assoziiert vorliegen. Im Folgenden werden ionische oder neutrale Verbindungen aufgezählt, es sollen darunter jedoch jeweils die in den entsprechenden Salzen vorliegenden ionischen Strukturen verstanden werden. Ebenso ist es möglich, dass entsprechende Salze auch Kristallwasser in gebundener Form enthalten.

Es können beispielsweise Salze von organischen Säuren eingesetzt werden, beispielsweise Li, Na oder K-Salze von aliphatischen C2 bis C6 mono- oder Di-Carbonsäuren,

aromatischen mono- oder Di-Carbonsäuren, Trifluormethan-sulfonsäuren. Eine andere Ausführungsform setzt als Kation des Salzes organische quartäre Verbindungen ein, die als Anion die oben genannten Säuren oder auch Halogenide enthalten. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform setzt als Anion organische Verbindungen ein, die Sulfongruppen enthalten, beispielsweise Trifluormethan-sulfonate, als cyclische Struktur Acesulfamate oder Saccharinate oder als lineare Struktur Bis(trifluormethansulfonyl)imide oder Trifluormethancarboxyl-trifluormethansulfonylimid.

Als organisches Kation sind quartäre Verbindung beispielsweise der folgenden Strukturen geeignet, wie Tetraalkylphosphonium, Trialkylsulfonium, Tetraalkylammonium, N⁺-Alkyl-substituierte cyclische 5- oder 6-Ring Amine, N⁺-Alkyl-substituierte aromatische 5-Ring Imidazoline, wobei als Alkylrest aliphatische lineare Reste mit 1 bis 12 C-Atomen eingesetzt werden. Die Alkylreste können gleich oder unterschiedlich sein. Diese Alkylreste können gegebenenfalls auch mit einer OH-Gruppe substituiert sein. Im Prinzip können die verschiedenen Anionen und Kationen miteinander kombiniert werden, solange die Verbindungen danach salzartige Eigenschaften aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform soll die salzartige Verbindung einen Schmelzpunkt über 40 °C aufweisen.

Beispiele für besonders geeignete kationischen Gruppen sind Tetraalkyl-substituierte N-Verbindungen, wie N-Tetrabutyl-ammonium, N-Trimethyl-N-Butyl-ammonium, N-Triethyl-N-benzyl-ammonium, N,N-Dimethyl-Cyclohexylamin, N-Methyl-N-trioctylammonium ; OH-funktionalisierte Tetraalkylamine, wie Trimethyl-hydroxyethylammonium (Cholin), Acetylcholin, N-methyl –N- hydroxyethyl-Cyclohexylamin; Trialkyl-substituierte S-Verbindungen, wie Triethylsulfonium, Trimethylsulfonium; 5-Ring N-Heterocyclen, beispielsweise N-Alkylimidazolium-derivate, wie 1-Methyl-3-Ethylimidazolium, 1-Ethyl-3-Methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Hexadecyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-Octylimidazolium, 1-Methyl-3-Nonylimidazolium, 1-Heptyl-3-Methylimidazolium, 1-Ethyl-2-methylimidazolium, 1-Propyl-4-methylimidazolium, 1-Propyl-2-methylimidazolium, 1,2-Dimethyl-3-Propylimidazolium; 6-Ring N-Heterocyclen, beispielsweise Alkyl-substituierte Pyridinium, - Pyrrolidinium-, - Piperidinium-Verbindungen, wie 1- Butyl- pyridinium, 1- Butyl-3- methyl – pyridinium, 1- Butyl-4- methyl – pyridinium, 1- Propyl-3- methyl – pyridinium, 1- Butyl-3- propyl – piperidi-

nium, 1- Butyl-1- methyl – pyrrolidinium, 1- Butyl-3- methyl – pyrrolidinium, 1- Hexyl-3- methyl – pyrrolidinium und ähnliche Verbindungen.

Es ist für einige Anwendungen bevorzugt, Halogenide als Anionen zu vermeiden. Insbesondere als Anion geeignet sind Tetrafluoroborat, Trifluormethan-sulfonate, aromatische Dicarboxylate, wie Phthalsäure und seine isomeren Derivate, Sulfongruppenhaltige Verbindungen, wie Acesulfamat, Saccharinat, Bis(trifluor-methansulfonyl) imid oder Trifluormethancarboxyl-trifluormethansulfonyl imid.

In bevorzugten Ausführungsformen werden als ionisch leitfähige Bestandteile Kaliumhydrogenphthalat, Lithiumtriflat, 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat, 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-trifluoromethansulfonat, 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-ethylsulfat, Lithium-bis-(trifluoromethansulfonimid), Cholinchlorid, Cholinacesulfamat und/oder Cholin-saccharinat eingesetzt.

Als weitere und damit von den Polyamiden unterschiedliche Bestandteile kann ein erfindungsgemäßer Schmelzklebstoff zusätzlich polare Verbindungen enthalten, die eine Mischbarkeit mit den Salzen fördern. Beispielsweise handelt es sich um Polymere, wie Polyphosphazene, Polymethylensulfide, Polyoxyalkylenglykole, Polyethylenimine. Es können auch niedermolekulare Polyole eingesetzt werden. Diese Verbindungen können bei Raumtemperatur (25°C) fest oder flüssig sein.

Eine Gruppe geeigneter polarer Verbindungen sind niedermolekulare zwei- bis zehnwertige aliphatische Polyole. Diese sollen ein Molekulargewicht bis zu 1000 g/mol aufweisen, bevorzugt bis zu 500 g/mol (M_N). Insbesondere sollen 3 bis sechs OH-Gruppen enthalten sein. Beispiele dafür sind Polyole, wie Neopentylglykol, Pentaerythrit, Glycerin, Zuckeralkohole, wie Glucose, Arabinose, Xylose, Mannit, Sorbit, Arabinose oder andere mehrere OH-Gruppen aufweisende Verbindungen.

Besonders geeignet sind Verbindungen mit Polyetherstruktur, insbesondere Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit 2 bis 4 OH-Gruppen oder NH-Gruppen. Solche Polyether sind kommerziell erhältlich. Insbesondere sind Polyetherpolyole geeignet, mit einem Molekulargewicht unter 10000 g/mol bevorzugt von 350 bis 5000 g/mol (M_N). Diese Polyether können fest oder flüssig vorliegen.

Die polaren Verbindungen können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Die Menge soll 0 bis 25 Gew-% betragen, insbesondere 5 bis 20 Gew-%, bezogen auf den Schmelzklebstoff. Die Menge richtet sich auch nach der Zustandsform der Verbindung. Dabei soll der Klebstoff weiterhin bei Raumtemperatur fest vorliegen.

Es ist bekannt, dass diese polaren Verbindungen teilweise hygroskopisch sind. Es hat sich gezeigt, dass eine vollständige Trocknung der Verbindungen nicht notwendig ist. Auch die geeigneten Polyamide können zwar wasserfrei hergestellt werden, bei der Lagerung nehmen sie häufig Wasser auf. Erfindungsgemäß ist es möglich, dass der Schmelzklebstoff bis zu 2 Gew-% Wasser enthält.

Eine bevorzugte Zusammensetzung für ein Polyamid besteht aus

- 75 to 30 mol%, Dimerfettsäure,
- 25 to 70 mol% von C6-C24 Dicarbonsäuren
- 0 bis 10 mol% Monocarbonsäuren,
- 66 bis 98 mol% mindestens eines aliphatischen Diamins kleiner/gleich C12,
- 1 bis 25 mol% mindestens eines cycloaliphatischen Diamines
- 1 bis 30 mol% Polyetherdiamine, bevorzugt auf Basis von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol,

wobei die Summen der Diamine und Carbonsäuren jeweils 100 mol% betragen. Es kann ein leichter Überschuss an Amin enthalten sein, sodass Amin-terminierte Polyamide entstehen.

Eine erfindungsgemäße bevorzugte Klebstoffzusammensetzung besteht aus

- 70 bis 30 Gew-% Polyamid,
- 1 bis 30 Gew-% anorganische oder bevorzugt organische Salze,
- 0 bis 25 Gew-% mindestens einer polare Verbindung,
- 0,1 bis 20 Gew-% Additive.

Eine besondere Ausführungsform enthält als polare Verbindung PEG oder PPG mit einem Molekulargewicht von 300 bis 5000 g/mol, eine andere bevorzugte Ausführungsform setzt als Salz solche aus quartären Aminoverbindungen und aus Sulfongruppenhaltigen organischen Verbindungen ein.

Die Verfahren zum Herstellen der Schmelzklebstoffmischungen sind dem Fachmann bekannt. Dabei können dem Polyamid in geschmolzener Form die Additive zugemischt werden. Soweit die Polykondensation nicht verhindert wird, können die Additive auch schon bei der Polyamidsynthese zugesetzt werden. Es können die bekannten Mischagregate eingesetzt werden, Dissolver, Knetter, Extruder oder andere. Der erfindungsgemäße Klebstoff kann danach abgekühlt werden und ist danach lagerfähig.

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff kann als Schmelzklebstoff appliziert werden. Er hat einen Erweichungspunkt von 100 bis 220°C. Er kann bei Temperaturen von beispielsweise bis 220°C aufgeschmolzen werden und wird im fließfähigen Zustand auf ein Substrat aufgetragen. Die Viskosität eines erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffs kann im Bereich von 500 bis 25000 mPas betragen bei einer Applikationstemperatur von 150 bis 220°C. Dabei kann die Viskosität dem Anwendungsverfahren angepasst werden, so ist es bekannt eine hohe Viskosität durch Erhöhen der Temperatur zu senken. Unmittelbar danach wird das zweite Substrat gegen die Klebstoffschicht gepresst und nach Erkalten ist eine physikalische Klebstoffbindung entstanden. Dem Fachmann sind Vorrichtungen zum Aufschmelzen und zum Auftragen von Schmelzklebstoffen bekannt. Die Schichtdicke der Klebstoffschicht ist dem Fachmann ebenfalls bekannt, er kann sie nach seinen technischen Kenntnissen auswählen. Die Schichtdicke liegt üblicherweise zwischen 5 bis 1000 µm, insbesondere von 10 bis 500 µm. Nach dem Erkalten ergibt die fest gewordene Schicht die Klebstoffbindung. Sie kann amorph sein, sie kann aber auch kristalline Bestandteile aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind auch zwei Substrate, die lösbar mit einer erfindungsgemäßen Klebstoffschicht miteinander verbunden sind. Die Substrate können in weiten Grenzen variieren. Sie sollen an der Oberfläche jedoch gereinigt sein, gegebenenfalls ist es auch möglich, das zusätzliche Primerschichten oder andere Beschichtungen aufgetragen werden. Als Substrat können die bekannten Kunststoffe, Metalle, Keramik oder sonstige Substrate eingesetzt werden. Es kann sich um feste, starre Substrate handeln, es ist auch möglich flexible Substrate, wie beispielsweise Einschicht- oder Mehrschichtfolien, zu verkleben. Erfindungsgemäß ist es zweckmäßig, wenn die Substrate eine Leitfähigkeit aufweisen. Das kann durch eine Leitfähigkeit des Substrates selbst erreicht werden, das Substrat kann eine leitfähige Beschichtung aufweisen, oder es sind beispielsweise elektrisch leitfähige Bestandteile in dem Substrat eingearbeitet. Be-

sonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe zum Verkleben von metallischen Substraten oder von Kunststoffsubstraten.

Die erfindungsgemäße hergestellte Verklebung kann wieder gelöst werden unter Anlegen einer elektrischen Spannung.

Zu diesem Zweck ist es notwendig, dass senkrecht zu der Klebstoffschicht, das heißt in Richtung von einem Substrat zum anderen Substrat eine elektrische Spannung angelegt wird. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es notwendig, dass die Spannung von 9 bis 100 Volt beträgt, insbesondere von 15 bis 75 Volt. Insbesondere ist eine Gleichspannung geeignet. Es hat sich gezeigt, dass nach einer notwendigen Einwirkungszeit die erfindungsgemäße Verklebung gelöst werden kann. Es wird eine Verminderung der Adhäsion beobachtet. Dabei können unter senkrechtem Zug oder seitlicher Scherung die beiden Substrate voneinander gelöst werden. Die Geschwindigkeit des Haftungsverlustes kann durch Menge und Art der Salze beeinflusst werden. Ist eine schnellere Trennung erwünscht, beispielsweise 10 bis 60 sec., kann die Menge erhöht werden. Ist ein schneller Haftungsverlust nicht erwünscht, beispielsweise 2 bis 5 min., ist eine geringere Menge ausreichend.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung erwärmt die Klebstoffschicht dabei zusätzlich. Insbesondere ist eine Erwärmung auf bis zu 80 °C zweckmäßig, insbesondere von 40 bis 70 °C. Dabei wird der Klebstoff nicht fließfähig, es tritt nur ein Haftungsverlust zusammen mit der angelegten Spannung ein. Bevorzugt wird ein adhäsiver Haftungsverlust festgestellt. Da nur eine dünne Klebstoffschicht vorliegt, kann die Erwärmung schnell durchgeführt werden, damit wird eine Trennung der Substrate wesentlich vereinfacht.

Erwärmungsverfahren sind dem Fachmann generell bekannt, es kann sich um heiße Gase, beispielsweise heiße Luft handeln, es können Strahlenquellen eingesetzt werden, beispielsweise IR- oder NIR- Strahlung eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich durch Ultraschall die Klebstoffschicht zu erwärmen.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe können eine Vielzahl von Substraten verkleben. Werden elektrische leitende Substrate eingesetzt, kann die Verklebung wieder reversi-

bel gelöst werden. Dabei wird der Schmelzklebstoff in der Wärme appliziert und verklebt. Bei Bedarf sind die Klebstellen wieder zu lösen, sodass eine Trennung der Substrate möglich ist. Insbesondere ist ein adhäsiver Haftungsverlust zu einem Substrat festzustellen. Weiterhin wird durch die bevorzugte Form eines zwei Schritt-Mechanismus eine ungewollte Aufhebung der Verklebung verhindert.

Beispiele:

Polyamid 1:

Ein Polyamid wurde hergestellt nach bekanntem Herstellungsverfahren aus 100 mol% Dodecandicarbonsäure, 50 mol% Piperazin, 30 mol% Jeffamine D 400 und 20 mol% Ethylendiamin durch Kondensation unter Abdestillieren von Wasser.

Dieses Polyamid zeigt folgende Werte:

$M_w = 13000 \text{ g/mol}$

Viskosität = 9000 mPas (225°C)

Erweichungspunkt = 170 °C

Polyamid 2:

Ein Polyamid wurde hergestellt nach bekanntem Herstellungsverfahren aus 0,1 Gewichtsteilen Stearinsäure, 19,3 Gewichtsteilen Azelainsäure, 69,3 Gewichtsteilen Dimerfettsäure, 15,1 Gewichtsteilen Piperazin und 3,6 Gewichtsteilen Ethylendiamin durch Kondensation unter Abdestillieren von Wasser. Es werden 0,6 Gewichtsteile Stabilisatoren zugemischt.

Dieses Polyamid zeigt folgende Werte:

$M_w = 15500 \text{ g/mol}$

Schmelzviskosität = 4000 mPas (225°C)

Klebstoff 1:

7,4 g Lithiumbis(trifluoromethansulfonimide) werden in 14,6 g Jeffamin D400 gegeben und bei RT gerührt, bis sich das Salz gelöst hat.

78 g Polyamid 1 werden bei 200 °C aufgeschmolzen, das Additiv wurde unter Rühren zugegeben und ca. 8 min bei 200 °C eingearbeitet.

Danach kann der Klebstoff auf Raumtemperatur abkühlen.

Klebstoff 2:

4,7 g Lithiumtrifluoromethansulfonat werden in 17,3 g Jeffamin D400 gegeben und bei RT gerührt, bis sich das Salz gelöst hat.

78 g Polyamid 2 werden bei 200 °C aufgeschmolzen, das Additiv wurde unter Rühren zugegeben und ca. 8 min bei 200 °C eingearbeitet.

Danach kann der Klebstoff auf RT abkühlen.

Klebstoff 3

4,3 g Cholinchlorid werden in 17,1 g Jeffamin D400 gegeben und bei RT gerührt; es entsteht eine Dispersion.

78 g Polyamid 2 werden bei 200 °C aufgeschmolzen, das Additiv wurde unter Rühren zugeben und ca. 8 min bei 200 °C eingearbeitet.

Danach kann der Klebstoff auf Raumtemperatur abkühlen und wird fest.

Jeder der drei Klebstoffe wurde bei 190 °C aufgeschmolzen und auf einen gereinigten und entfetteten Aluminium-Prüfkörper aufgetragen, danach unmittelbar mit einem zweiten Aluminium -Prüfkörper verklebt. Die Proben ruhen 2 h bei Raumtemperatur.

Diese Messkörper zeigen eine gute Haftung. Nach Anlegen einer elektrischen Spannung an die Substrate (48 V, 5 min.) wird die Klebkraft reduziert und die Substrate lassen sich unter Zug voneinander trennen. Werden die Messkörper auf 65 °C erwärmt wird die Klebkraft ebenfalls reduziert und die Substrate können ebenfalls unter Zug getrennt werden. Wird eine elektrische Spannung an die Substrate angelegt (48 V, 5 min.) und zugleich der Verbund auf 65 °C erwärmt, so geht die Klebkraft nahezu vollständig verloren. Die Substrate sind nun sehr leicht unter sehr geringem Zug voneinander trennbar.

Scher/Zug- Messung (analog DIN 53281)

	0 V / RT	0 V / 65 °C	48 V / RT	48 V / 65°C
Klebstoff 1	2,8 N/mm ²	0,9 N/mm ²	0,4 N/mm ²	0,01 N/mm ²
Klebstoff 2	2,1 N/mm ²	0,6 N/mm ²	0,3 N/mm ²	0,02 N/mm ²
Klebstoff 3	1,9 N/mm ²	0,2 N/mm ²	1,4 N/mm ²	0,01 N/mm ²

Patentansprüche

1. Schmelzklebstoff enthaltend
 - 20 bis 90 Gew.-% mindestens eines Polyamids mit einem Molekulargewicht (M_w) von 10000 bis 250000g/mol,
 - 1 bis 25 Gew.-% mindestens eines organischen oder anorganischen Salzes,
 - 0 bis 60 Gew.-% weitere Additive,wobei der Klebstoff einen Erweichungspunkt von 100 °C bis 220 °C (Ring-Ballmethode, ISO 4625-1) aufweist.
2. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er 5 bis 25 Gew.-% einer polare Gruppen aufweisenden Verbindung enthält, ausgewählt aus Polyethern, Polymethylensulfiden, Polyphosphazenen, Polyethylenimininen oder Polyolen mit zwei bis zehn OH-Gruppen.
3. Schmelzklebstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die polare Gruppen aufweisende Verbindung ausgewählt wird aus i) zwei oder drei OH- oder NH₂ – Gruppen aufweisende Polyethern mit einem Molekulargewicht von 350 bis 10000g/mol und/oder ii) zwei bis sechs-wertige Polyole mit einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol.
4. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz ein Kation enthält, ausgewählt aus K, Na, Li, Tetraalkylphosphonium, Trialkylsulfonium, Tetraalkylammonium, N⁺-Alkyl-substituierte cyclische 5- oder 6-Ring Amine, N⁺-Alkyl- substituierte aromatische 5-Ring Imidazoline, wobei als Alkylrest aliphatische lineare Reste mit 1 bis 12 C-Atomen enthalten sind.
5. Schmelzklebstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz ein Anion enthält, ausgewählt aus i) organischen Säuren als aliphatischen C₂ bis C₆ mono- oder Di-Carbonsäuren, aromatischen mono- oder Di-Carbonsäuren, Trifluormethansulfonsäure, oder aus ii) organischen Sulfonamiden als Acesulfamat, Saccharinat, Bis(trifluormethansulfonyl)imid oder Trifluormethancarbonyl-trifluormethansulfonyl-imid.

6. Schmelzklebstoff nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Salzes unter 1000 g/mol beträgt.
7. Schmelzklebstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz bei 25°C flüssig ist.
8. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid mindestens 50 mol% bezogen auf die Säurekomponente Dimerfettsäure enthält.
9. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid mindestens 1 bis 30 mol% bezogen auf die Aminkomponente Polyetheramine enthält.
10. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff als Schicht unter Einwirkung einer elektrischen Spannung seine Klebkraft vermindert.
11. Verfahren zum Lösen einer Schmelzklebstoffbindung, dadurch gekennzeichnet, dass eine Schicht eines Schmelzklebstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 10 einer Spannung zwischen 9 bis 80 V ausgesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht zusätzlich erwärmt wird, bevorzugt unter 80 °C.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht eine Dicke von 5 µm bis 1 mm aufweist.
14. Verbund aus zwei Substraten und einer dazwischen befindlichen Klebstoffschicht, wobei die Klebstoffschicht aus einem Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 bis 10 besteht.

15. Verbund nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Substrate feste oder flexible Substrate verklebt sind, wobei die Substrate oder deren Oberflächen elektrisch leitfähig sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/054972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09J177/00 C09J9/02
 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)
 C09J
 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 practicable, 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	DE 10 2005 050632 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 3 May 2007 (2007-05-03) claims; examples	1-15
A	WO 01/05584 A1 (EIC LAB INC [US]) 25 January 2001 (2001-01-25) cited in the application claims	1-15

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 application or patent 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
 2 May 2013

Date of mailing of the international search report
 13/05/2013

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
 West, Nuki

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/054972

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005050632 A1	03-05-2007	NONE	
WO 0105584 A1	25-01-2001	AT 339301 T	15-10-2006
		CA 2341417 A1	25-01-2001
		DE 60030727 T2	13-09-2007
		EP 1200252 A1	02-05-2002
		ES 2270851 T3	16-04-2007
		JP 3361328 B1	07-01-2003
		JP 2003129030 A	08-05-2003
		JP 2003504504 A	04-02-2003
		US 7332218 B1	19-02-2008
		US 2001031367 A1	18-10-2001
		US 2008283415 A1	20-11-2008
		US 2010000878 A1	07-01-2010
		WO 0105584 A1	25-01-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09J177/00 C09J9/02
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09J

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2005 050632 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 3. Mai 2007 (2007-05-03) Ansprüche; Beispiele	1-15
A	WO 01/05584 A1 (EIC LAB INC [US]) 25. Januar 2001 (2001-01-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2. Mai 2013	13/05/2013

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 West, Nuki
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/054972

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005050632 A1	03-05-2007	KEINE	

WO 0105584 A1	25-01-2001	AT 339301 T	15-10-2006
		CA 2341417 A1	25-01-2001
		DE 60030727 T2	13-09-2007
		EP 1200252 A1	02-05-2002
		ES 2270851 T3	16-04-2007
		JP 3361328 B1	07-01-2003
		JP 2003129030 A	08-05-2003
		JP 2003504504 A	04-02-2003
		US 7332218 B1	19-02-2008
		US 2001031367 A1	18-10-2001
		US 2008283415 A1	20-11-2008
		US 2010000878 A1	07-01-2010
		WO 0105584 A1	25-01-2001
