

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09J 121/00, C08L 21/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/16136 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Mai 1996 (30.05.96)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04467 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1995 (14.11.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 41 656.3 23. November 1994 (23.11.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TERO-SON GMBH [DE/DE]; TTC/Patente, Lizenzen, Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORN, Peter [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 39, D-69207 Sandhausen (DE). SCHENKEL, Hubert [DE/DE]; Robert-Schumann-Strasse 19/1, D-69207 Sandhausen (DE). (74) Anwalt: HASE, Christian; Henkel KGaA, TTP/Patentabteilung, D-40191 Düsseldorf (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04467 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1995 (14.11.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 41 656.3 23. November 1994 (23.11.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TERO-SON GMBH [DE/DE]; TTC/Patente, Lizenzen, Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORN, Peter [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 39, D-69207 Sandhausen (DE). SCHENKEL, Hubert [DE/DE]; Robert-Schumann-Strasse 19/1, D-69207 Sandhausen (DE). (74) Anwalt: HASE, Christian; Henkel KGaA, TTP/Patentabteilung, D-40191 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04467 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1995 (14.11.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 41 656.3 23. November 1994 (23.11.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TERO-SON GMBH [DE/DE]; TTC/Patente, Lizenzen, Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORN, Peter [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 39, D-69207 Sandhausen (DE). SCHENKEL, Hubert [DE/DE]; Robert-Schumann-Strasse 19/1, D-69207 Sandhausen (DE). (74) Anwalt: HASE, Christian; Henkel KGaA, TTP/Patentabteilung, D-40191 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: ELASTOMER PRODUCTS WITH ACOUSTIC ATTENUATION PROPERTIES (54) Bezeichnung: ELASTOMERPRODUKTE MIT AKUSTISCHEN DÄMPFUNGSEIGENSCHAFTEN (57) Abstract Heat-setting reactive compounds with a single component based on liquid rubber with reactive olefinic double bonds and optionally solid rubber and sulphur-based vulcanisation systems have a high acoustic loss factor maximum at the vulcanised state in a large range of use temperatures from about +10 °C to +40 °C. These compositions may also contain finely powdered thermoplastic polymers. These compositions are useful as acoustically attenuating adhesives, sealing or coating masses. (57) Zusammenfassung Einkomponentige, heißhärtende reaktive Zusammensetzungen auf der Basis von Flüssigkautschuken mit reaktiven olefinischen Doppelbindungen sowie ggf. Festkautschuken und Vulkanisationssystemen auf der Basis von Schwefel haben im vulkanisierten Zustand hohe Maxima des akustischen Verlustfaktors im breiten Gebrauchstemperaturbereich von etwa +10 °C bis +40 °C. Ggf. enthalten diese Zusammensetzungen zusätzlich feinteilige thermoplastische Polymere. Diese Zusammensetzungen eignen sich zur Verwendung als akustisch dämpfender Klebstoff, Dichtstoff oder Beschichtungsmasse.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Elastomerprodukte mit akustischen Dämpfungseigenschaften

Die Erfindung betrifft heißhärtende reaktive Zusammensetzungen auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen, olefinische Doppelbindungen enthaltenden, Elastomeren und Vulkanisationsmitteln, die im vulkanisierten Zustand akustisch dämpfende Eigenschaften haben. Die Erfindung betrifft fernerhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen sowie deren Verwendung als Klebstoffe, Dichtstoffe und Beschichtungen.

Bei der Herstellung von Fahrzeugen, Maschinen und Geräten werden heutzutage fast ausschließlich sehr dünnwandige Bleche eingesetzt. Mechanisch sich bewegende Teile oder laufende Motoren versetzen diese dünnwandigen Bleche unvermeidbar in Schwingungen, die vielfach im Hörbereich des menschlichen Ohres sind. Diese Schwingungen werden in Form von Körperschall über das gesamte Fahrzeug bzw. die Maschine oder das Gerät fortgeleitet und können an entfernten Stellen in die Luft als störender Schall abgestrahlt werden. Zur Reduzierung der Schallabstrahlung und Körperschalldämpfung werden diese Bleche daher insbesondere im Automobilbau und bei der Herstellung von Haushaltsgeräten mit schalldämpfenden Belägen, sog. Anti-dröhnbeschichtungen, versehen.

- 2 -

Nach herkömmlicher Verfahrensweise werden dabei Mischungen aus Füllstoffen mit hohem spezifischen Gewicht und Bitumen zu Folien extrudiert, aus denen dann die entsprechenden Formteile gestanzt oder geschnitten werden. Anschließend werden diese Folien auf die betreffenden Blechteile geklebt, wobei sie ggf. noch unter Erwärmen an die Form des Bleches angepaßt werden müssen. Obwohl diese Bitumen-Folien aufgrund ihres geringen Materialpreises noch häufig Anwendung finden, sind sie sehr spröde und neigen insbesondere bei tiefen Temperaturen zum Abplatzen von Blech. Auch die vielfach vorgeschlagenen Zusätze von Elastomeren ergeben nur eine geringfügige Verbesserung, die für viele Anwendungen unzureichend ist. Des weiteren ist das Aufbringen der vorgeformten Bitumentteile auf kompliziert geformte oder schwer zugängliche Blechteile von Maschinen oder Fahrzeugen, z.B. die Innenflächen der Hohlräume von Kraftfahrzeugtüren, überhaupt nicht möglich. Als weiterer Nachteil kommt hinzu, daß für ein einziges Fahrzeug oder Gerät in vielen Fällen mehrere Stanzteile benötigt werden, wodurch eine aufwendige Lagerhaltung erforderlich ist.

Man hat daher versucht, mit anderen Polymersystemen die Nachteile der Bitumenfolien zu eliminieren. So wurden z.B. Füllstoffe-enthaltende wässrige Polymerdispersionen von Polyvinylacetat oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren entwickelt, die auf die Blechteile in der notwendigen Belagdicke aufgespritzt werden können. Diese Systeme sind jedoch für die industrielle Verwendung mit hohen Fertigungsstückzahlen nachteilig, da insbesondere bei größeren Belagdicken das Wasser nicht schnell genug aus der aufgespritzten Schicht entfernt werden kann. Ein weiterer Nachteil dieser konventionellen Methoden der Schalldämpfung besteht darin, daß diese Materialien nur dem einzigen Zweck der Schalldämpfung dienen.

Bei der Herstellung von Fahrzeugen, Maschinen und Geräten ist man heute bemüht, die Komplexität der Herstellungsprozesse zu vereinfachen und damit die Herstellungskosten zu senken.

Bei der Herstellung von Fahrzeugen, Maschinen und Geräten werden weiterhin Klebstoffe, Dichtstoffe und Beschichtungen eingesetzt. Bisher werden die Kleb- und/oder Dichtstoffe hauptsächlich auf der Basis ihrer Primär-Eigenschaften ausgewählt:

- Festigkeit, d.h. Scherfestigkeit, Schälfestigkeit
- Bruchdehnung, Flexibilität
- Alterungsbeständigkeit
- einfache Handhabung.

Bei Beschichtungen, speziell Unterbodenschutzbeschichtungen, ist die Abriebfestigkeit ein weiteres Auswahlkriterium.

Es gibt zahlreiche Bestrebungen, die Komplexität der Herstellung von Fahrzeugen, Maschinen und Geräten zu reduzieren und damit die Herstellkosten zu senken. Es besteht daher Bedarf an "multifunktionalen Produkten", d.h. zum Beispiel, es besteht Bedarf an Klebstoffen, Dichtstoffen und/oder Beschichtungen, die neben ihrer Hauptfunktion zusätzliche Probleme lösen.

Die EP-A-358598 oder die DE-A-3444863 beschreiben Plastisol-Formulierungen, die die Doppelfunktion eines Unterbodenschutzes (Schutz gegen Abrieb) und akustischer Dämpfung erfüllen. Die DE-A-4013318 beschreibt einen Zweischicht-Unterbodenschutz, der die Funktionen Unterbodenschutz und Absorption des Geräusches, das von einschlagenden Teilchen (Steinen, Splitt, Wasser usw.) herrührt, erfüllt. Während diese Produkte/Verfahren die Kombination von Unterbodenschutz und Geräuschkämpfung recht

- 4 -

zufriedenstellend erfüllen, besteht hauptsächlich ein Bedarf, die Funktion eines Klebstoffes und/oder Dichtstoffes mit Geräuschdämpfung zu kombinieren. Dies ist insbesondere wünschenswert für die Teile eines Autos, einer Maschine oder eines Gerätes, die keinen Schutz gegen Abrieb benötigen wie z.B. der Kofferraumdeckel, die Motorhaube, die Türen oder die Stirnwand eines Fahrzeugs.

Kleb-und Dichtstoffe für diese Teile werden normalerweise frühzeitig im Produktionsprozeß, im sogenannten "Rohbau" angewendet. Die dabei verwendeten Bleche sind mit Korrosionsschutzölen und Ziehölen von mehreren Gramm pro m² bedeckt, so daß der verwendete Kleb-/Dichtstoff die Fähigkeit besitzen muß, diese Öle aufzunehmen. Obwohl Plastisole, insbesondere PVC-Plastisole, im Rohbau verwendet werden, sind die Plastisole, die in der EP-A-358598 oder DE-A-3444863 genannt werden, nicht geeignet als Kleb-/Dichtstoffe für den Rohbau. Plastisolformulierungen, die speziell für den Rohbau entwickelt worden sind, haben keine oder nahezu keine schalldämpfenden Eigenschaften.

Eine weitere Gruppe von Kleb-/Dichtstoffen, die für die Rohbau-Anwendung geeignet ist, basiert auf Kautschuken, insbesondere vulkanisierbaren Zusammensetzungen auf der Basis von 1,4-Polybutadienen und/oder 1,4-Polyisoprenen. Diese Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise flüssige Polydiene niedrigen Molekulargewichts, Schwefel und ggf. Beschleuniger für die Schwefelvulkanisation. Zusätzlich können diese Zusammensetzungen hochmolekularen, sog. Festkautschuk enthalten, wobei sowohl die flüssigen Polydiene und/oder der Festkautschuk funktionelle Gruppen wie z.B. Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Anhydridgruppen oder Epoxygruppen enthalten kann. Diese Gruppe von Kleb-/Dichtstoffen auf Kautschukbasis sind in einer Reihe von Patentanmeldungen beschrieben, z.B. EP-A-97394, EP-A-309903, EP-A-309904, DE-A-3834818, DE-A-4120502, DE-A-4122849,

- 5 -

EP-A-181441 und EP-A-356715.

Der DE-A-4122849 ist zu entnehmen, daß die Verklebung von Blechen im Automobilrohbau u.a. zum Ziel hat, auftretende Schwingungen zu dämpfen. Die Schrift macht hierzu zwar keine näheren Angaben, jedoch ist davon auszugehen, daß es sich bei diesen Schwingungen um niederfrequente Schwingungen außerhalb des Hörbereichs des menschlichen Ohrs handelt, wie sie z.B. den Vibrationen von Motorhauben, Kofferraumdeckeln und Türen auftritt, wenn diese keine geeigneten Verstärkungsrahmen haben ("antiflutter adhesive").

Die EP-A-181441 beschreibt zweikomponentige in der Wärme vernetzbare Massen und Verfahren zur Herstellung von in der Kälte vernetzenden Massen, wobei das eine Bindemittel Hydroxylgruppen trägt und das zweite Bindemittel Carbonsäuregruppen bzw. Säureanhydridgruppen enthält. Unmittelbar bei der Anwendung müssen hierbei die beiden Komponenten vermischt werden, die Aushärtung erfolgt entweder in der Wärme unter Esterbildung zwischen den Hydroxylgruppen und den Carbonsäuregruppen, die Aushärtung in der Kälte bedarf des Zusatzes von Katalysatoren. Es wird angegeben, daß diese Massen u.a. als Schwingungsdämpfungsmassen oder Geräuschkämpfungsmassen Anwendung finden können. Weitere Angaben, insbesondere zur Wirksamkeit dieser Dämpfung bzw. welche Substrate gedämpft werden sollen, fehlen in dieser Schrift.

Die noch unveröffentlichte europäische Anmeldung 93120384.8 beschreibt die Verwendung von 3,4-Polyisopren in Kombination mit anderen härtbaren oder nichthärtbaren flüssigen und/oder festen Kautschuken und die Verwendung dieser Zusammensetzungen für einkomponentige, heißvulkanisierbare Kleb-/Dichtstoffe mit akustischen Dämpfungseigenschaften.

- 6 -

Es wurde jetzt gefunden, daß einkomponentige, heißhärtbare (vulkanisierbare) Kleb-/Dichtstoffe auf der Basis von Flüssigkautschuken und ggf. Festkautschuken so modifiziert werden können, daß der Einsatz des schwer zugänglichen 3,4-Polyisoprens nicht notwendig ist, wobei trotzdem sehr gute akustische Dämpfung dieser Zusammensetzungen erzielt werden.

Als akustisch wirksame Dämpfung oder Schwingungsdämpfung im Sinne dieser Erfindung soll dabei die Körperschall-dämpfung verstanden werden, diese bewirkt bekanntermaßen die Minderung des Dröhnens von Blechkonstruktionen.

Die Beurteilung der Wirksamkeit der akustischen Dämpfungseigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt dabei nach dem Biegeschwingungsversuch gemäß Teil 3 der DIN 53440. Dazu werden Stahlbleche mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beschichtet, diese Beschichtung wird dann unter Temperaturbedingungen, wie sie z.B. im Fahrzeugbau zur Aushärtung der diversen Lacksysteme vorherrschen, d.h. im Bereich zwischen 130°C und 220°C, ausgehärtet. Der Biegeschwingungsversuch wird dann bei 200 Hz und verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um eine wirksame akustische Dämpfungswirkung dieser Zusammensetzungen im "Gebrauchs-Temperaturbereich", d.h. zwischen ca. 0°C und +40°C beurteilen zu können. Als akustisch wirksam im Sinne dieser Erfindung sollen dabei alle heißhärtenden (vulkanisierbaren) Zusammensetzungen gelten, die im Biegeschwingungsversuch gemäß DIN 53440, Teil 3, eine extrem hohe Dämpfung, d.h. einen Verlustfaktor des beschichteten Blechstreifens $d(\text{combi})$ von $> 0,1$, vorzugsweise 0,2 oder mehr aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten mindestens einen der folgenden Stoffe:

- 7 -

- einen oder mehrere Flüssigkautschuke und/oder Festkautschuke oder Elastomere
- Thermoplastische Polymere in Form von feinzerteilten Pulvern
- Füllstoffe
- Klebrigmacher und/oder Haftvermittler
- Extenderöle
- Vulkanisationsmittel, Vulkanisationsbeschleuniger, Katalysatoren
- Alterungsschutzmittel
- Rheologiehilfsmittel.

Flüssigkautschuke oder Elastomere können dabei aus der folgenden Gruppe der Homo- und/oder Copolymeren ausgewählt werden:

Polybutadiene, insbesondere die 1,4- und 1,2-Polybutadiene, Polybutene, Polyisobutylene, 1,4-Polyisoprene, Styrol-Butadien-Copolymere, Butadienacrylnitril-Copolymere, wobei diese Polymeren endständige und/oder (statistisch verteilte) seitenständige funktionelle Gruppen haben können. Beispiele für derartige funktionelle Gruppen sind Hydroxy-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid- oder Epoxygruppen. Das Molekulargewicht dieser Flüssigkautschuke ist typischerweise unterhalb von 20000, vorzugsweise zwischen 900 und 10000. Der Anteil an Flüssigkautschuk an der Gesamtzusammensetzung hängt dabei von der erwünschten Rheologie der ungehärteten Zusammensetzung und den erwünschten mechanischen und akustischen Dämpfungseigenschaften der ausgehärteten Zusammensetzung ab. Der Anteil an flüssigem Kautschuk oder Elastomer variiert normalerweise zwischen 5 und 50 Gew.% der Gesamtformulierung.

Geeignete Festkautschuke bzw. Elastomere haben üblicherweise ein signifikant höheres Molekulargewicht als die

- 8 -

Flüssigkautschuke (100000 oder höher), Beispiele für geeignete Kautschuke sind Polybutadien, vorzugsweise mit einem sehr hohen Anteil an 1,4-cis-Doppelbindungen, (typischerweise über 95%), Styrolbutadienkautschuk, Butadienacrylnitrilkautschuk, synthetischer oder natürlicher Isoprenkautschuk, Butylkautschuk oder Polyurethan-kautschuk.

Der Zusatz von feinverteilten thermoplastischen Polymerpulvern kann eine signifikante Verbesserung der akustischen Dämpfung bewirken, wenn dieses thermoplastische Polymer eine Glasübergangstemperatur im Bereich zwischen 5°C und 50°C aufweist. Beispiele für geeignete thermoplastische Polymere sind Polypropylen, Polyethylen, thermoplastische Polyurethane, Methacrylatcopolymere, Styrolcopolymere, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetal sowie insbesondere Polyvinylacetat und dessen Copolymere.

Die Füllstoffe können aus einer Vielzahl von Materialien ausgewählt werden, insbesondere sind hier zu nennen Kreiden, natürliche gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, Calcium-Magnesium-Carbonate, Silicate, Schwerspat sowie Ruß. Insbesondere sind auch blättchenförmige Füllstoffe, wie z.B. Vermiculit, Glimmer, Talk oder ähnliche Schichtsilikate geeignet. In einigen Formulierungen haben solche blättchenförmigen Füllstoffe die Wirkung der akustischen Dämpfung signifikant verbessert. Es kann ggf. zweckmäßig sein, daß zumindest ein Teil der Füllstoffe oberflächenvorbehandelt ist, insbesondere hat sich bei den verschiedenen Calciumcarbonaten bzw. Kreiden eine Beschichtung mit Stearinsäure als zweckmäßig erwiesen. Der Gesamtanteil an Füllstoffen in der Formulierung kann zwischen 10 und 70 Gew.% variieren, der Vorzugsbereich liegt zwischen 25 und 60 Gew.%.

Als Klebrigmacher und/oder Haftvermittler können Kohlen-

- 9 -

wasserstoffharze, Phenolharze, Terpen-Phenolharze, Resorcinharze oder deren Derivate, modifizierte oder unmodifizierte Harzsäuren bzw. -ester (Abietinsäurederivate), Polyamine, Polyaminoamide, Polyepoxyharze, Anhydride und Anhydrid-enthaltende Copolymere eingesetzt werden. Art und Menge der Klebrigmacher bzw. Haftvermittler hängt von der Polymerzusammensetzung des Kleb-/Dichtstoffes bzw. der Beschichtungszusammensetzung ab, von der Festigkeit der gehärteten Zusammensetzung und von dem Substrat, auf welches die Zusammensetzung appliziert wird. Typische klebrigmachende Harze (Tackifier) wie z.B. die Terpenphenolharze oder Harzsäurederivate werden normalerweise in Konzentrationen zwischen 5 und 20 Gew.% verwendet, typische Haftvermittler wie Polyamine, Polyaminoamide oder Resorcinderivate werden im Bereich zwischen 0,1 und 10 Gew.% verwendet.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen frei von Weichmachern, insbesondere Phthalsäureestern oder Extenderölen. Es kann jedoch notwendig sein, die Rheologie der ungehärteten Zusammensetzung und/oder die mechanischen Eigenschaften und/oder die akustische Dämpfung der gehärteten Zusammensetzungen durch die Zugabe von sog. Extenderölen, d.h. aliphatischen, aromatischen oder naphthenischen Ölen zu beeinflussen. Vorzugsweise geschieht dies jedoch durch die Zugabe von niedermolekularen Polybutenen, Polyisobutylenen oder durch die Verwendung von niedrigmolekularen Flüssigkautschuken. Falls Extenderöle eingesetzt werden, werden Mengen im Bereich zwischen 5 und 20 % verwendet.

Die geeigneten Härter bzw. Vulkanisationsmittel, Beschleuniger oder Katalysatoren hängen von den reaktiven und/oder funktionellen Gruppen der ausgewählten Polymeren ab. Für die Härtingsreaktion über die olefinischen Doppelbindungen (Vulkanisation) der flüssigen und/oder festen

- 10 -

Kautschuke eignen sich radikalische Vulkanisationssysteme, insbesondere auf der Basis von organischen oder anorganischen Peroxiden, Vulkanisationssysteme auf der Basis von Schwefel, insbesondere in Kombination mit organischen Vulkanisationsbeschleunigern und ggf. Zinkverbindungen, es eignen sich jedoch auch Vulkanisationssysteme von Chinonen, Dioximen oder Dinitrosobenzol.

Besonders bevorzugt sind die Vulkanisationssysteme auf der Basis von pulverförmigem Schwefel, besonders in Kombination mit Vulkanisationsbeschleunigern wie z.B. Mercaptobenzothiazol, Dithiocarbamaten, Sulfenamiden, Disulfiden wie z.B. Dibenzothiazoldisulfid und/oder Thiuramdisulfide, Aldehyd-Amin-Beschleuniger, Guanidine und Metalloxide wie z.B. Zinkoxid. Zusätzlich können typische Kautschukvulkanisationshilfsmittel wie z.B. Fettsäuren (z.B. Stearinsäure) in der Formulierung vorhanden sein. Der Gehalt an Schwefel kann dabei in weiten Grenzen variieren, er kann bis zu 5 Gew.%, vorzugsweise bis etwa 10 Gew.% betragen, die Untergrenze sollte vorzugsweise nicht unter 3 Gew.% liegen. Dabei hängt der Gehalt an Schwefel von der Reaktivität der eingesetzten Kautschuke, insbesondere der Flüssigkautschuke ab. Außerdem läßt sich über den Schwefelgehalt das Maximum des Verlustfaktors sowie der nutzbare Temperaturbereich eines ausreichend hohen Verlustfaktors beeinflussen. Der Gehalt an Vulkanisationsbeschleunigern kann zwischen 0 und etwa 10 Gew.% variieren. Auch der Gehalt an Metalloxiden liegt im Bereich zwischen 0 und 10 Gew.%.

Als schwefelfreie Vulkanisationssysteme eignen sich insbesondere Vulkanisationssysteme auf der Basis von p-Benzochinondioxim, wobei diese Zusammensetzungen zusätzlich die oben genannten Vulkanisationsbeschleuniger und/oder Metallverbindungen in den oben genannten Mengenbereichen enthalten können.

- 11 -

Gegen den thermischen, thermooxidativen oder Ozonabbau der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können konventionelle Stabilisatoren wie z.B. sterische gehinderte Phenole oder Aminderivate eingesetzt werden, typische Mengenbereiche für diese Stabilisatoren sind 0,1 bis 5 Gew. %.

Obwohl die Rheologie der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen normalerweise durch die Auswahl der Füllstoffe und das Mengenverhältnis der niedermolekularen Flüssig-Kautschuke in den gewünschten Bereich gebracht werden kann, können konventionelle Rheologiehilfsmittel wie z.B. pyrogene Kieselsäuren, Bentone oder fibrillierte oder Pulp-Kurzfasern im Bereich zwischen 0,1 und 7% eingesetzt werden. Außerdem können weitere konventionelle Hilfs- und Zusatzmittel in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Verwendung finden.

Die Wirksamkeit der akustischen Dämpfung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann auf die spezifischen Bedürfnisse der Anwendung in bezug auf die Lage des Maximums des Verlustfaktors sowie des Temperaturbereiches, in dem extrem hohe akustische Dämpfung bewirkt wird, beeinflußt werden. Die Haupteinflußfaktoren sind dabei das Vulkanisationssystem (Gehalt an Schwefel, Gehalt an Vulkanisationsbeschleuniger) und Gehalt und Reaktivität an Kautschuken, insbesondere der Flüssigkautschuke. Wie bereits ausgeführt, kann ein Zusatz von geeigneten von thermoplastischen Polymerpulvern sowohl das Maximum als auch den Temperaturbereich der wirksamen akustischen Dämpfung positiv beeinflussen. Bis zu einem gewissen Grad kann auch die Auswahl der Art und Menge der Füllstoffe die akustischen Eigenschaften beeinflussen, hier hat sich gezeigt, daß insbesondere plättchenförmige Füllstoffe wie z.B. Glimmer einen vorteilhaften Einfluß auf den Verlustfaktor haben. Zusätzlich kann der Verlustfaktor durch die Dicke der Beschichtung beeinflußt werden. Geschäumte Materialien bewirken bekanntermaßen einen höheren Verlust-

- 12 -

faktor, obwohl dies in solchen Fällen nicht anwendbar sein wird, in denen eine hohe Zugscherfestigkeit für den Klebstoff verlangt wird. In den meisten Anwendungsfällen ist es wünschenswert, daß das Maximum des Verlustfaktors etwa bei Raumtemperatur (etwa 20°C) liegt und daß der Bereich einer hohen Dämpfung (Verlustfaktor > 0,1) sich über einen möglichst breiten Temperaturbereich erstreckt. Die Härtingsbedingungen für die Kleb-/Dichtstoff- bzw. Beschichtungs-Zusammensetzungen gemäß dieser Erfindung können an die spezifische Applikation angepaßt werden. Wie eingangs erwähnt, ist ein bevorzugtes Anwendungsfeld der Rohbau in der Automobilindustrie, so daß die Härtung der Zusammensetzungen in einem Temperaturbereich zwischen 80°C und 240°C in 10 bis 35 Min. stattfinden soll, vorzugsweise finden im Rohbau Temperaturen zwischen 160 und 200° Verwendung. Ein entscheidender Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegenüber Plastisolen gemäß Stand der Technik ist ihre sogenannte "Wäscherbeständigkeit" unmittelbar nach dem Auftrag der Klebstoffe, d.h. sie bedürfen keiner Vorgelierung wie die Plastisole, um in den diversen Wasch- und Phosphatierungsbädern des Rohbaus beständig zu sein. In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellen sollen.

Die akustische Dämpfungs-Eigenschaft der Zusammensetzungen wurde dabei in den Beispielen gemäß "Oberst-Methode", wie in der DIN 53440, Teil 3, beschrieben, mit Hilfe von beschichteten Stahlstreifen bestimmt. Die Aushärtung der Beschichtung erfolgte dabei in einem konventionellen Labor-Trockenschrank. Falls nicht anders angegeben, sind alle Teile in den nachfolgenden Beispielen Gewichtsteile.

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
cis-1,4-Polyisopren	10,0			
Polybutadien, fest (1)		5,0	3,0	3,0
Polybutadien, flüssig (2)		5,0	18,0	
Polybutadien, flüssig (3)		15,0	9,0	23,0
Polybutadien, flüssig (4)	20,0			
Polybutadien, flüssig (5)	10,0	5,0	9,0	
Polybutadien, flüssig (6)				
Polybutadien, flüssig (7)				
Zinkoxid, aktiv	4,0			7,0
Schwefel, Pulver	4,0	4,0	4,0	4,0
1-Benzothiazylsulfid (MBTS)	4,0	5,0	5,0	4,0
1-Ceramethylthiuramdisulfid (TM1D)	1,5	5,0	5,0	
Diphenylguanidin (DPG)				3,0
Polyvinylacetat, Pulver (8)		10,0		
Calciumcarbonat	20,0	43,0	44,0	50,0
Calciumoxid	5,5	2,5	2,5	5,0
Glimmer	20,0			
Antioxidans	0,5	0,5	0,5	0,5
flüß	0,5			0,5

(1) cis-1,4 mind. 98 %

(2) MW ca. 1800, vinyl ca. 40 - 50 %

(3) MW ca. 1800, cis-1,4 ca. 72 %

(4) MW ca. 1000, vinyl ca. 40 - 50 %

(5) MW ca. 900, trans-1,4 ca. 30 - 40 %

(6) Polybutadien - Maleinsäureanhydrid - Addukt, MW ca. 1700

(7) Polybutadien mit endständigen OH-Gruppen, MW ca. 2800

(8) EVA-Copolymer, Tg ca. 23 °C

Akustische Dämpfungseigenschaften

1mm dicke Federstahlstreifen der Abmessungen 240mm x 10mm wurden auf einem 200mm langen Abschnitt mit einer Schicht der Produkte aus den Beispielen 1 bis 3 sowie dem Vergleichsbeispiel 4 beschichtet, anschließend wurden die Beschichtungen 30 Min. bei 180°C ausgehärtet. Die Bestimmung des akustischen Dämpfungswertes (d-combi) erfolgte dabei nach dem Biegeschwingsversuch der DIN 53440, Teil 3, bei 200 Hz. Dabei wurde auf ein Belaggewicht von 50% normiert, d.h., das Gewicht der Beschichtung mit dem akustisch dämpfenden Kleb-/Dichtstoff betrug 50% des Blechgewichtes.

Die Grafik zeigt die Temperaturabhängigkeit der akustischen Dämpfung d(combi) 50% der Beispiele 1 bis 3 sowie das Vergleichsbeispiel 4, das geringer vernetzt ist.

Vergleichsbeispiel 4 zeigt insbesondere, daß der Gehalt an Schwefel >3% und an Beschleuniger ohne ein ausreichendes Angebot an reaktivem Kautschuk nicht zur erfindungsgemäßen Vernetzung und damit zu guter akustischer Dämpfung führt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.) Heißhärtende reaktive Zusammensetzung auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen olefinische Doppelbindungen enthaltenden Elastomeren und Vulkanisationsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß das Maximum des Verlustfaktors der vulkanisierten Zusammensetzung nach DIN 53440 bei 200 Hz im Bereich von +10°C bis +40°C liegt und mindestens 0.1, vorzugsweise 0.2 oder mehr beträgt.
- 2.) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Elastomer ein flüssiges Polyen aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Polybutadien, 1,4-Polybutadien, Polyisopren, Polybuten, Polyisobutylen, Copolymere des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und/oder Acrylnitril, Copolymere von Acrylsäureestern mit Dienen ist, wobei das Molekulargewicht des flüssigen Polyens im Bereich von 900 bis etwa 40000 liegt.
- 3.) Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die flüssige(n) Polyen(e) zusätzlich terminale und/oder statistisch verteilte Carboxylgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Mercapto-
gruppen oder Epoxygruppen als funktionelle Gruppen enthält.
- 4.) Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen oder mehrere Festkautschuke aus der Gruppe cis-1,4-Polybutadien, Styrol-Butadien-Kautschuk, synthetischer Isoprenkautschuk, Naturkautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Nitrilkaut-

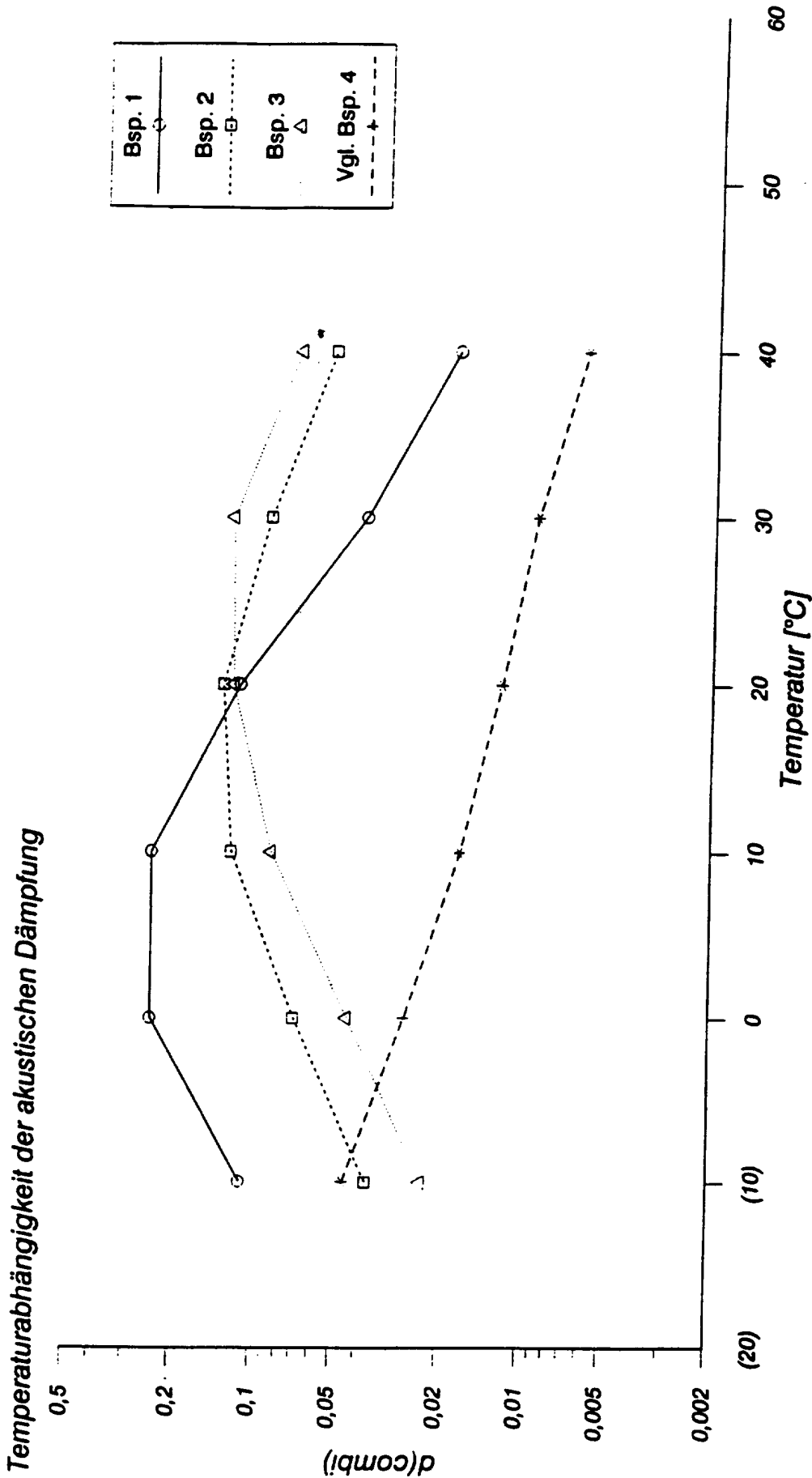
- 16 -

schuk, Butylkautschuk, Acrylkautschuk enthält.

- 5.) Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein thermoplastisches Polymer enthält.
- 6.) Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Polymer olefinische Doppelbindungen, Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Epoxygruppen, Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen als funktionelle Gruppen enthält.
- 7.) Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie entweder ein peroxidisches Vulkanisationssystem ein Vulkanisationssystem aus Schwefel, organischen Vulkanisationsbeschleunigern oder ein Vulkanisationssystem auf der Basis von Chinonen, Chinondioximen oder Dinitrosobenzol und ggf. Zinkverbindungen enthält.
- 8.) Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Füllstoffe, Rheologiehilfsmittel, Extenderöle, Haftvermittler und/oder Alterungsschutzmittel enthält.
- 9.) Herstellung der heißhärtenden reaktiven Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche durch Mischen der Komponenten unter hoher Scherung.
- 10.) Verwendung der Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als akustisch dämpfenden ein- oder zweikomponentigen Klebstoff, Dichtstoff oder Beschichtungsmasse.

- 17 -

- 11.) Verfahren zum Verbinden von Metallteilen und/oder Abdichten von Fugen zwischen Metallteilen, dadurch gekennzeichnet, daß
- zumindest eine Oberfläche eines Teils mit den Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche beschichtet wird,
 - die zu verbindenden Teile zusammengefügt werden,
 - und die gefügten Teile, ggf. unter mechanischer Fixierung, erhitzt werden, um die reaktive Zusammensetzung auszuhärten.
- 12.) Verfahren zum Beschichten von Bauteilen durch Aufsprühen oder Extrudieren von Zusammensetzungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 auf die Oberfläche des Teils und Erhitzen des beschichteten Teils zum Aushärten der Zusammensetzung.
- 13.) Verfahren zum Beschichten, Kleben und/oder Abdichten von Bauteilen, dadurch gekennzeichnet, daß eine extrudierte Folie, eine extrudierte Schnur oder ein extrudiertes Band, hergestellt aus einer Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, auf mindestens ein Bauteil aufgelegt wird, die Teile ggf. zusammengefügt werden und anschließend erhitzt werden, um die Zusammensetzung auszuhärten.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09J121/00 C08L21/00

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)

IPC 6 C09J C08L

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 22, 27 November 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 196569, see abstract & JP,A,01 006 062 (NTN-RULON IND CO LTD) 10 January 1989	1-8
X	DE,A,41 22 849 (BOSTIK GMBH) 14 January 1993 cited in the application see page 2, line 6 - line 7; claims; examples -/-	1-4, 10-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

7 March 1996

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04467

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 6, 7 February 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 35863, see abstract & JP,A,57 139 132 (ASAHI CHEMICAL IND CO LTD) 27 August 1982	1-4
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 22, 28 November 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 177320, see abstract & JP,A,58 047 032 (SHOWA ELECTRIC WIRE AND CABLE CO LTD) 18 March 1983	1,2,7,8, 10
X	--- US,A,4 626 568 (K SATO ET AL) 2 December 1986 see claim 1	1,4,7,8
P,X	--- EP,A,0 658 597 (658587) 21 June 1995 see claims; examples -----	1-8, 10-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/E 95/04467

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4122849	14-01-93	AT-T- 131852 AU-B- 1958192 CA-A- 2073664 DE-D- 69206906 EP-A- 0524058 JP-A- 5194922 US-A- 5356994	15-01-96 14-01-93 11-01-93 01-02-96 20-01-93 03-08-93 18-10-94
US-A-4626568	02-12-86	CA-A- 1255047 FR-A- 2586025 GB-A,B 2179046	30-05-89 13-02-87 25-02-87
EP-A-658597	21-06-95	WO-A- 9516741	22-06-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/E 95/04467

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09J121/00 C08L21/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09J C08L

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 22, 27. November 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 196569, siehe Zusammenfassung & JP,A,01 006 062 (NTN-RULON IND CO LTD) 10. Januar 1989	1-8
X	DE,A,41 22 849 (BOSTIK GMBH) 14. Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 6 - Zeile 7; Ansprüche; Beispiele	1-4, 10-12

☒ 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 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. März 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21.03.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Humbeeck, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/E 95/04467

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 6, 7.Februar 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 35863, siehe Zusammenfassung & JP,A,57 139 132 (ASAHI CHEMICAL IND CO LTD) 27.August 1982 ---	1-4
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 22, 28.November 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 177320, siehe Zusammenfassung & JP,A,58 047 032 (SHOWA ELECTRIC WIRE AND CABLE CO LTD) 18.März 1983 ---	1,2,7,8, 10
X	US,A,4 626 568 (K SATO ET AL) 2.Dezember 1986 siehe Anspruch 1 ---	1,4,7,8
P,X	EP,A,0 658 597 (658587) 21.Juni 1995 siehe Ansprüche; Beispiele -----	1-8, 10-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/E 95/04467

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4122849	14-01-93	AT-T- 131852	15-01-96
		AU-B- 1958192	14-01-93
		CA-A- 2073664	11-01-93
		DE-D- 69206906	01-02-96
		EP-A- 0524058	20-01-93
		JP-A- 5194922	03-08-93
		US-A- 5356994	18-10-94

US-A-4626568	02-12-86	CA-A- 1255047	30-05-89
		FR-A- 2586025	13-02-87
		GB-A, B 2179046	25-02-87

EP-A-658597	21-06-95	WO-A- 9516741	22-06-95
