

(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

30. Juni 2016 (30.06.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/102359 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/00 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01) C08K 7/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/080470

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. Dezember 2015 (18.12.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2014 226 838,9

22. Dezember 2014 (22.12.2014)

DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: HOLTGREWE, Christian; Christophstr. 32,
40225 Düsseldorf (DE). KÜSTER, Harald; Torfbruchstr.
1, 40625 Düsseldorf (DE). BACHON, Thomas;
Benrodestr. 85, 40597 Düsseldorf (DE). FERENCZ,
Andreas; Kopernikusstr. 42, 40223 Düsseldorf (DE).
LAMMERSCHOP, Olaf; En de Siep 93, 47802 Krefeld
(DE). SCHÖNFELD, Rainer; Am Heidberg 29, 40627
Düsseldorf (DE). MAI, Claudia; Otto-Hahn-Str. 127,
40591 Düsseldorf (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA,
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, ST,
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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: OXAZOLIDINONE- AND ISOCYANURATE-CROSSLINKED MATRIX FOR FIBRE-REINFORCED MATERIAL

(54) Bezeichnung : OXAZOLIDINON- UND ISOCYANURAT-VERNETZTE MATRIX FÜR FASERVERSTÄRKTES
MATERIAL

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a cured composition, which has at least one oxazolidinone ring and at least one isocyanurate ring and is crosslinked thereby, starting from a liquid reaction mixture comprising: (a) at least one liquid, aromatic epoxy resin; (b) at least one liquid, aromatic polyisocyanate; and (c) a catalyst composition; relative to the at least one polyisocyanate, the at least one epoxy resin is used in amounts such that the molar equivalent ratio of epoxide groups to isocyanate groups is at least 0.4; and curing the reaction mixture to give a cured polymer composition comprising at least one oxazolidinone ring and at least one isocyanurate ring, and also to the cured compositions obtainable by these methods.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer gehärteten Zusammensetzung, die mindestens einen Oxazolidinonring und mindestens einen Isocyanurating aufweist und durch diese vernetzt ist, ausgehend von einem flüssigen Reaktionsgemisch, das umfasst: (a) mindestens ein flüssiges, aromatisches Epoxidharz; (b) mindestens ein flüssiges, aromatisches Polyisocyanat; und (c) eine Katalysator-Zusammensetzung; wobei das mindestens eine Epoxidharz bezogen auf das mindestens eine Polyisocyanat in Mengen eingesetzt wird, dass das molare Äquivalentverhältnis von Epoxidgruppen zu Isocyanatgruppen mindestens 0,4 beträgt; und Härten des Reaktionsgemisches, um eine gehärtete Polymerzusammensetzung, die mindestens einen Oxazolidinonring und mindestens einen Isocyanurating umfasst, zu erhalten, sowie die mittels dieser Verfahren erhältlichen, gehärteten Zusammensetzungen.



WO 2016/102359 A1

„Oxazolidinon- und Isocyanurat-vernetzte Matrix für faserverstärktes Material “

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer gehärteten Zusammensetzung, die mindestens einen Oxazolidinonring und mindestens einen Isocyanurating aufweist und durch diese vernetzt ist, ausgehend von einem Reaktionsgemisch, das mindestens ein Epoxid, mindestens ein Isocyanat und einen Katalysator enthält, sowie die dadurch erhältliche, gehärtete Zusammensetzung.

Kommerziell verfügbare Harzsysteme, die hohe Glasübergangstemperaturen aufweisen, sind zwar für die Herstellung von Formteilen geeignet, die den bei der elektrophoretischen Abscheidung (Tauchlackierung) auftretenden, hohen Temperaturen widerstehen können, sind aber aufgrund von geringen Stabilitäten bei der Lagerung und langen Härtingszyklen nachteilig.

Die internationale Patentveröffentlichung WO 2008/147641 beschreibt feste Harzsysteme auf Polyepoxid- und Polyisocyanat-Basis, die bei der Härtung Oxazolidinon- und Isocyanuratinge ausbilden. Diese Harzsysteme haben allerdings den Nachteil, dass sie bei den häufig verwendeten RTM-Verfahren, die flüssige Harzsysteme erfordern nicht einsetzbar sind.

Da derartige Formteile, insbesondere Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffteile, im Automobilbau eingesetzt werden, besteht Bedarf an Polymersystemen, die die bekannten Nachteile überwinden aber dennoch die erforderlichen mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Die vorliegende Erfindung basiert auf der Erkenntnis der Erfinder, dass bei Verwendung von bei Raumtemperatur stabilen Polyepoxid- bzw. Polyisocyanat-Monomeren mit niedriger Viskosität in bestimmten Verhältnissen in kurzen Härtingszyklen Oxazolidinon- und Isocyanurat-vernetzte Kunststoffe hergestellt werden können, die hohe Glasübergangstemperaturen aufweisen und daher in Fertigungsverfahren, in denen diese Kunststoffe hohen Temperaturen ausgesetzt sind, eingesetzt werden können. Die so erhältlichen Kunststoffe zeigen ferner vorteilhafte mechanische Eigenschaften, insbesondere hohe Schlagzähigkeiten, die für den Einsatz im Automobilbau geeignet sind. Des Weiteren können Leistung und Eigenschaften der so erhältlichen Polymere durch Kontrolle der Härtingsbedingungen und Art der Katalysatorsysteme über einen weiten Bereich variiert werden. Schließlich sind solche Systeme auch dahingehend vorteilhaft, als dass sie bei Raumtemperatur stabil bleiben und daher nicht gekühlt gelagert werden müssen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Reaktionsgemische, die mindestens ein flüssiges, aromatisches Epoxidharz, mindestens ein flüssiges, aromatisches Polyisocyanat, und eine

geeignete Katalysator-Zusammensetzung umfassen, bei der Aushärtung Oxazolidinon- und Isocyanurat-vernetzte Polymerzusammensetzungen ergeben, die eine hohe Glasübergangstemperatur und eine hohe mechanische Beständigkeit aufweisen und daher für die Herstellung von Automobilteilen, insbesondere faserverstärkten Kunststoffformteilen besonders geeignet sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Herstellung einer gehärteten Polymerzusammensetzung, die mindestens einen Oxazolidinonring und mindestens einen Isocyanuratrium umfasst, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- (1) Bereitstellen eines flüssigen Reaktionsgemisches umfassend
 - (a) mindestens ein flüssiges, aromatisches Epoxidharz;
 - (b) mindestens ein flüssiges, aromatisches Polyisocyanat; und
 - (c) eine Katalysator-Zusammensetzung;wobei das mindestens eine Epoxidharz bezogen auf das mindestens eine Polyisocyanat in Mengen eingesetzt wird, dass das molare Äquivalentverhältnis von Epoxidgruppen zu Isocyanatgruppen mindestens 0,4, insbesondere mindestens 0,7, bevorzugter mindestens 1, noch bevorzugter 1:1 beträgt; und;
- (2) Härten des Reaktionsgemisches, um eine gehärtete Polymerzusammensetzung, die mindestens einen Oxazolidinonring und mindestens einen Isocyanuratrium umfasst, zu erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt eine gehärtete Zusammensetzung die mittels der hierin beschriebenen Verfahren erhältlich ist.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Katalysator-Zusammensetzungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen sondern auf die Art des Bestandteils. „Mindestens ein Epoxidharz“ bedeutet daher beispielsweise ein oder mehrere verschiedene Epoxidharze, d.h. eine oder mehrere verschiedene Arten von Epoxidharzen. Zusammen mit Mengenangaben beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der entsprechend bezeichneten Art von Bestandteil, wie bereits oben definiert.

„Flüssig“, wie hierin verwendet, bezeichnet bei Raumtemperatur (20°C) und Normaldruck (1013 mbar) fließfähige Zusammensetzungen.

Die Viskosität der hierin beschriebenen flüssigen Zusammensetzung ist insbesondere niedrig genug, damit die Zusammensetzung pumpbar ist und beispielsweise Fasermaterialien, wie sie für faserverstärkte Kunststoffteile verwendet werden, benetzen und imprägnieren zu können. In

verschiedenen Ausführungsformen hat das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von <100 mPas. Zur Bestimmung der Viskosität wird die Harzmischung bei Raumtemperatur mit einem geeigneten Mischer hergestellt und auf einer Platte/Platte Rheometer in Oszillation die Viskosität bei steigender Temperatur mit einer Heizrate von 50 K/min bestimmt.

Das Epoxidharz kann Epoxidgruppen-haltige Monomere, Präpolymere und Polymere sowie Gemische der vorgenannten umfassen und wird im Folgenden auch als Epoxid bzw. Epoxidgruppen-haltiges Harz bezeichnet. Geeignete Epoxidgruppen-haltige Harze sind insbesondere Harze mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 10 Epoxidgruppen pro Molekül. „Epoxidgruppen“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1,2-Epoxidgruppen (Oxirane).

Die hierin verwendbaren Epoxidharze können variieren und schließen konventionelle und kommerziell erhältlich Epoxidharze, die jeweils individuell oder in Kombination von zwei oder mehr verschiedenen Epoxidharzen eingesetzt werden können, ein. Bei der Auswahl der Epoxidharze spielen nicht nur die Eigenschaften des Endprodukts, sondern auch die Eigenschaften des Epoxidharzes, wie zum Beispiel die Viskosität und andere Eigenschaften, die die Verarbeitbarkeit beeinflussen, eine Rolle.

Das Epoxidgruppen-haltige Harz ist eine flüssige, aromatische Epoxidverbindung. Beispiele für geeignete Harze schließen ein, ohne darauf beschränkt zu sein, (Poly)Glycidylether, die üblicherweise durch Umsetzung von Epichlorhydrin oder Epibromhydrin mit Polyphenolen in Gegenwart von Alkali erhalten werden oder auch (Poly)Glycidylether von Phenol-Formaldehyd-Novolak-Harzen, alkylsubstituierte Phenol-Formaldehydharze (Epoxy-Novolak-Harze), Phenol-Hydroxybenzaldehyd-Harze, Cresol-Hydroxybenzaldehyd-Harze, Dicyclopentadien-Phenol-Harze und Dicyclopentadien-substituierte Phenol-Harze. Für diesen Zweck geeignete Polyphenole sind beispielsweise Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), Bisphenol F (Bis(4-hydroxyphenyl)methan), 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)isobutan, 4,4-Dihydroxybenzophenon, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan und 1,5-Hydroxynaphthalin. Ebenfalls geeignet sind Diglycidylether von ethoxyliertem Resorcin (DGER), Diglycidylether von Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Bisphenol, Bisphenol A, Bisphenol AP (1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-Phenylethan), Bisphenol F, Bisphenol K, Bisphenol S, und Tetramethylbiphenol.

Weitere geeignete Epoxidharze sind im Stand der Technik bekannt und können beispielsweise Lee H. & Neville, K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, Neuauflage von 1982 entnommen werden.

Besonders bevorzugte Epoxidgruppen-haltige Verbindungen sind aromatische Glycidylether, insbesondere Diglycidylether, ganz besonders bevorzugt solche auf Basis von aromatischen Glycidylether-Monomeren. Beispiele dafür sind, ohne Einschränkung, Di- oder Polyglycidylether von polyhydrierten Phenolen, die durch Umsetzen eines polyhydrierten Phenols mit einem Überschuss an Chlorhydrin, wie z.B. Epichlorohydrin, erhalten werden können. Solche polyhydrierten Phenole schließen Resorcinol, Bis(4-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol F), 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 2,2-bis(4'-Hydroxy-3',5'-dibromophenyl)propan, 1,1,2,2-tetrakis(4'-Hydroxyphenyl)ethan oder Kondensate von Phenolen mit Formaldehyd, die unter sauren Bedingungen erhalten werden, wie Phenolnovolake und Cresolnovolake, ein.

Diglycidylether von Bisphenol A sind beispielsweise als DER 331 (flüssiges Bisphenol A Epoxidharz) und DER 332 (Diglycidylether von Bisphenol A) von Dow Chemical Company, Midland, Michigan erhältlich. Obwohl nicht speziell erwähnt, können auch andere Epoxidharze, die unter den Handelsnamen DER und DEN von Dow Chemical Company erhältlich sind, verwendet werden.

Das Polyisocyanat enthält zwei oder mehr Isocyanatgruppen und schließt jedes bekannte und für den erfindungsgemäßen Zweck geeignete Isocyanat ein und wird im Folgenden auch teilweise als Isocyanat bzw. Isocyanatgruppen-haltiges Harz bezeichnet.

Als Polyisocyanate in der Polyisocyanatkomponente sind Isocyanate mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen geeignet. Vorzugsweise enthalten die Polyisocyanate 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, bevorzugt 2 bis 4, insbesondere genau 2 Isocyanatgruppen pro Molekül. Die Verwendung von Isocyanaten mit einer Funktionalität von mehr als zwei, kann unter Umständen vorteilhaft sein, da derartige Polyisocyanate als Vernetzer geeignet sind.

Als das mindestens eine Polyisocyanat der Polyisocyanatkomponente wird ein aromatisches Polyisocyanat eingesetzt werden. In einem aromatischen Polyisocyanat sind die NCO-Gruppen an aromatischen Kohlenstoffatomen gebunden. Beispiele für geeignete aromatische Polyisocyanate sind 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4'-, 2,2'- oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Xylylendiisocyanat (XDI), m- und p-Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Di- und Tetraalkyldiphenyl-methandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-4,4'-diisocyanat (TODI) 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat.

Die Polyisocyanatkomponente kann auch Anteile von niedermolekularen Prepolymeren enthalten, beispielsweise Umsetzungsprodukte von MDI oder TDI mit niedermolekularen Diolen oder Triolen wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan. Diese Prepolymere können durch Umsetzung eines Überschusses von

monomerem Polyisocyanat in Gegenwart von Diolen der Triolen hergestellt werden. Dabei liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht der Diole und Triole im Allgemeinen unterhalb von 1000 g/mol. Gegebenenfalls kann das Umsetzungsprodukt durch Destillation von monomeren aromatischen Isocyanaten befreit werden.

Vorzugsweise weist das mindestens eine Polyisocyanat einen NCO-Gehalt von mehr als 25 Gew.-%, weiter bevorzugt mehr als 28 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das mindestens eine Polyisocyanat, auf. Der Massenanteil bezieht sich bei Verwendung nur eines Polyisocyanats auf die eingesetzte Menge dieses Polyisocyanats, bei Verwendung einer Mischung von Polyisocyanaten dagegen auf die eingesetzte Menge der Mischung dieser Polyisocyanate.

Vorzugsweise hat das mindestens eine Polyisocyanat eine Viskosität von weniger als 80 mPas, insbesondere von 30 bis 60 mPas (DIN ISO 2555, Brookfield-Viskosimeter RVT, Spindel Nr. 3, 25°C; 50 UpM).

Es ist insbesondere bevorzugt, dass das mindestens eine Polyisocyanat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von weniger als 1500 g/mol, besonders bevorzugt weniger als 1000 g/mol aufweist.

Besonders geeignete Isocyanatgruppen-haltige Harze sind Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Toluol-2,4-diisocyanat (TDI), polymeres Diphenylmethandiisocyanat (PMDI), und Mischungen der vorgenannten. Diese Polyisocyanate sind beispielsweise unter dem Markennamen Desmodur von Bayer AG (DE) und Desmodur® N3300 im Handel erhältlich.

Besonders bevorzugt sind aromatische Polyisocyanat-Monomere, insbesondere aromatische Diisocyanate wie MDI und TDI.

Es ist generell bevorzugt, dass sowohl die eingesetzten Epoxide als auch die eingesetzten Isocyanate Monomere sind, insbesondere bei Standardbedingungen (20°C, 1013mbar) flüssige, niedrigviskose Monomere. Diese sind insbesondere deshalb vorteilhaft, weil sie im Vergleich mit anderen, höhermolekulen Epoxidharzen deutlich stabiler, insbesondere lagerstabiler sind, und nicht gekühlt gelagert werden müssen.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung kann das Reaktionsgemisch mehrere verschiedene Epoxidgruppen-haltige Verbindungen und/oder mehrere verschiedene Isocyanatgruppen-haltige Verbindungen enthalten.

Das Gewichtsverhältnis des mindestens einen Epoxidharzes und des mindestens einen Polyisocyanats kann variiert werden und hängt von den jeweils verwendeten Verbindungen und deren chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie von den gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften der gehärteten Zusammensetzung ab. Generell wird das Epoxid in solchen Mengen eingesetzt, dass das molare Äquivalentverhältnis von Epoxid- zu Isocyanatgruppen mindestens 0,4, insbesondere mindestens 0,7, bevorzugter mindestens 1 beträgt. „Molares Äquivalentverhältnis“ bezieht sich hierbei auf das molare Verhältnis zwischen Epoxidgruppen und Isocyanatgruppen. Das molare Äquivalentverhältnis wird dabei als Quotient von Epoxidgruppen zu Isocyanatgruppen gebildet, wobei eine doppelte Anzahl von Epoxidgruppen zu Isocyanatgruppen einem molare Äquivalentverhältnis von 2 entsprechen. Ein molares Äquivalentverhältnis von mindestens 0,4 bedeutet daher beispielsweise, dass auf 1 Mol Epoxidgruppen maximal 2,5 Mol Isocyanatgruppen kommen. Bevorzugt ist das molare Äquivalentverhältnis von Epoxid- zu Isocyanatgruppen zwischen 0,4 und 5, insbesondere zwischen 0,5 und 3, bevorzugter zwischen 0,7 und 2, noch bevorzugter zwischen 0,9 und 1,5. Die Erfinder haben herausgefunden, dass sich durch die Verwendung solcher Mengenverhältnisse besonders vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich der Glasübergangstemperatur, des Elastizitätsmoduls und der Schlagzähigkeit ergeben.

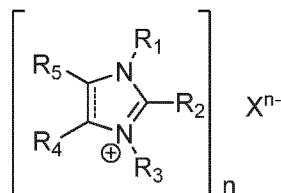
Als weiteren Bestandteil umfasst das Reaktionsgemisch eine Katalysator-Zusammensetzung. In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Katalysatorzusammensetzung keine Härter, d.h. Verbindungen, die eine Epoxid-Polyadditionsreaktion eingehen, wie beispielsweise Dicyandiamid, DDS (Diaminodiphenylsulfon) und ähnliche Verbindungen, sondern nur Verbindungen, die die Polymerisation von Polyisocyanat und Epoxid katalysieren. Das Reaktionsgemisch ist daher in bevorzugten Ausführungsformen frei von Dicyandiamid oder DDS, bevorzugt insgesamt frei von Härtern wie Dicyandiamid oder DDS.

„Frei von“, wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet, dass die Menge des entsprechenden Stoffs in dem Reaktionsgemisch weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,01 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemischs beträgt.

Die Katalysator-Zusammensetzung kann einen oder mehrere Katalysatoren enthalten. In verschiedenen Ausführungsformen ist sie zur Bildung von Oxazolidinon- und Isocyanuratrings aus den angegebenen Bestandteilen geeignet.

Die Katalysatorzusammensetzung kann in verschiedenen Ausführungsformen mindestens eine Stickstoff-haltige Base enthalten.

In bevorzugten Ausführungsformen ist die Base eine ionische Verbindung der Formel (I) .



Formel (I)

R₁ und R₃ in Formel (I) sind jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, die aus substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und substituiertem oder unsubstituiertem Aryl mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen besteht. Vorzugsweise werden R₁ und R₃ aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und substituiertem oder unsubstituiertem Aryl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen gewählt.

Die Reste R₄ und R₅ sind jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkoxy mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und substituiertem oder unsubstituiertem Aryl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise sind R₄ und R₅ in Formel (I) Wasserstoff.

In verschiedenen Ausführungsformen können (i) R₁ und R₅ und/oder R₃ und R₄ oder (ii) R₄ und R₅ gemeinsam mit den Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5-6 gliedrigen substituierten oder unsubstituierten Cycloalkyl-, Cycloheteroalkyl-, Aryl- oder Heteroarylring, wobei der Cycloheteroalkyl- oder Heteroarylring 1 bis 3 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S, enthält, bilden. In bestimmten Ausführungsformen können daher sowohl R₁ und R₅ als auch R₃ und R₄ miteinander kombinieren, um einen Ring zu bilden. Es ist allerdings bevorzugt, dass R₄ und R₅ miteinander kombinieren, insbesondere um einen 6-gliedrigen Arylring zu bilden, so dass die resultierende Verbindung ein Benzimidazolium oder ein Benzimidazolidinium ist.

Das Anion X der Formel (I) kann jedes bekannte und für den erfindungsgemäßen Zweck geeignete Anion sein und kann lediglich zum Ladungsausgleich des Kations der ionischen Verbindung der Formel (I) dienen. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Anion keine chelatisierende Eigenschaften aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird X ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dicyandiamid-anion, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, Acetat, Citrat, Formiat, Glutarat, Lactat, Malat, Malonat, Oxalat, Pyruvat, Tartrat, Cyanocyanamid

(Dieses Anion ist in der Erfindungsmeldung enthalten, bitte prüfen =Cyanamid?), SCN^- und $\text{P}(\text{OEt})_2\text{O}_2^-$. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist X ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , BF_4^- , SbF_6^- , PF_6^- , ClO_4^- , Acetat, Cyanocyanamid (siehe oben), SCN^- und $\text{P}(\text{OEt})_2\text{O}_2^-$.

„-----“ steht für eine Einfach- oder Doppelbindung, insbesondere eine Doppelbindung.

Der Index n ist 1, 2 oder 3.

In den hierin beschriebenen Katalysator-Zusammensetzungen können mehrere verschiedene ionische Verbindungen der Formel (I) enthalten sein.

„Alkyl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf lineare oder verzweigte Alkylgruppen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl und iso-Propyl. Die Alkylreste können substituiert oder unsubstituiert sein, sind aber vorzugsweise unsubstituiert. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_{6-10} Aryl, $-\text{OR}$, $-\text{NRR}'$, wobei R und R' jeweils unabhängig H oder unsubstituiertes C_{1-10} Alkyl sein können.

„Alkenyl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf lineare oder verzweigte Alkenylgruppen, die mindestens eine $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung enthalten, wie beispielsweise Ethenyl, n-Propenyl, iso-Propenyl und n-Butenyl. Die Alkenylreste können substituiert oder unsubstituiert sein, sind aber vorzugsweise unsubstituiert. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_{6-10} Aryl, $-\text{OR}$, $-\text{NRR}'$, wobei R und R' jeweils unabhängig H oder unsubstituiertes C_{1-10} Alkyl sein können.

„Aryl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf aromatische Gruppen, die mindestens einen aromatischen Ring, aber auch mehrere kondensierte Ringe aufweisen können, wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl und dergleichen. Die Arylreste können substituiert oder unsubstituiert sein. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_{1-10} Alkyl, C_{2-10} Alkenyl, $-\text{OR}$, $-\text{NRR}'$, wobei R und R' jeweils unabhängig H oder unsubstituiertes C_{1-10} Alkyl sein können.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist die Verbindung der Formel (I) eine 1,3-substituierte Imidazoliumverbindung, d.h. R_2 , R_4 und R_5 sind Wasserstoff. Dabei sind die Substituenten R_1 und R_3 vorzugsweise ausgewählt aus unsubstituierten C_{1-4} -Alkylresten, insbesondere Methyl und Ethyl, d.h. die Verbindungen sind beispielsweise 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazoliumverbindungen, oder aus unsubstituiertem oder substituiertem C_6 -Arylresten,

insbesondere Phenyl substituiert mit einem oder mehreren C₁₋₄ Alkylsubstituenten, wie beispielsweise 2,6-Diisopropylphenyl.

Das Anion kann dabei insbesondere Acetat, Chlorid, Thiocyanat, Diethylphosphat oder Dicyanamid sein.

In verschiedenen Ausführungsformen wird die Verbindung der Formel (I) ausgewählt aus 1-Ethyl-3-Methyl-1H-Imidazoliumacetat, 1-Ethyl-3-Methyl-1H-Imidazoliumthiocyanat, 1-Ethyl-3-Methyl-1H-Imidazoliumcyanocyanamid, 1-Ethyl-3-Methyl-1H-Imidazoliumdiethylphosphat und 1,3-bis(2,6-Diisopropylphenyl)-1H-Imidazolidiniumchlorid.

In verschiedenen anderen Ausführungsformen ist die als Katalysator eingesetzte Base eine nichtionische, Stickstoff-haltige Base, die mindestens ein tertiäres Stickstoffatom und/oder ein Imin-Stickstoffatom enthält.

Der Begriff „tertiär“, wie hierin verwendet, gibt an, dass an das Stickstoffatom, das in der mindestens einen Base enthalten ist, drei organische Reste kovalent über Einfachbindungen gebunden sind.

Alternativ kann die mindestens eine Base ein Imin-Stickstoffatom enthalten. Der Begriff „Imine“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf die bekannte Stoffklasse, und gibt an, dass das Stickstoffatom eine kovalente Doppelbindung zu einem organischen Rest und eine kovalente Einfachbindung zu einem weiteren organischen Rest aufweist. Imine sind Schiff'sche Basen.

Die Katalysator-Zusammensetzung kann, in verschiedenen Ausführungsformen, mehrere der vorstehend beschriebenen nichtionischen Basen enthalten, beispielsweise eine Base mit einem Imin-Stickstoff und eine Base mit einem tertiären Stickstoffatom. Die nichtionische Base kann auch sowohl ein tertiäres Amin als auch ein Imin sein, indem sie sowohl ein tertiäres Stickstoffatom als auch ein Imin-Stickstoff enthält.

In verschiedenen Ausführungsformen ist die mindestens eine nichtionische Base ein tertiäres Amin der (II) $\text{NR}_6\text{R}_7\text{R}_8$ und/oder ein Imin der Formel (III) $\text{N}(=\text{R}_9)\text{R}_{10}$.

Die Reste R₆ bis R₈ und R₁₀ werden jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und substituiertem oder unsubstituiertem Aryl mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder mindestens zwei von R₆ bis R₈ bilden gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen, heteroalicyclischen Ring oder Heteroaryl-Ring,

der optional ein oder mehrere weitere Stickstoffatome, insbesondere 1 weiteres Stickstoffatom, enthält.

R₉ ist ein substituiertes oder unsubstituiertes, lineares oder verzweigtes Alkylenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen oder R₉ und R₁₀ bilden gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 10-gliedrigen, heteroalicyclischen Ring oder Heteroaryl-Ring, der optional weitere Stickstoffatome enthält..

„Alkylenyl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf einen Alkylrest, der über eine Doppelbindung an das Stickstoffatom gebunden ist. Falls substituiert, sind die Substituenten wie oben für Alkylreste beschrieben definiert.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung sind die tertiären Aminbasen bzw. die Iminbasen, cyclische Verbindungen, die mindestens zwei Stickstoffatome enthalten, d.h. mindestens zwei der Reste R₆ bis R₁₀ kombinieren miteinander um mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind, einen Ring zu bilden, und enthalten ferner ein weiteres Stickstoffatom in Form eines Restes –NRR', wobei das Stickstoffatom ein Ringatom ist und der Rest R oder R' an der Ringbildung beteiligt ist. Besonders bevorzugt sind Basen auf Basis von Imidazol oder Imidazolidin. In verschiedenen Ausführungsformen sind die Basen daher beispielsweise Imidazolderivate, wie beispielsweise 1-Alkyl-Imidazol oder 2,4-Dialkylimidazol.

In verschiedenen Ausführungsformen ist die mindestens eine nichtionische Base ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Methylimidazol und 2,4-Ethylmethylimidazol.

In verschiedenen besonders bevorzugten Ausführungsformen umfasst die erfindungsgemäße Katalysator-Zusammensetzung mindestens eine Verbindung der Formel (I) und mindestens eine nichtionische Stickstoff-haltige Base, die bevorzugt ein tertiäres Stickstoffatom und/oder ein Imin-Stickstoff enthält, wobei beide jeweils wie vorstehend beschrieben definiert sind. In solchen Zusammensetzungen kann die erfindungsgemäß eingesetzte nichtionische Base vorzugsweise eine nichtionische, Stickstoff-haltige Base sein, die dazu in der Lage ist, die ionische Verbindung der Formel (I) in der 2-Position zu deprotonieren. D.h. die Base hat eine korrespondierende Säure mit einer Säurekonstante pK_s die größer ist als die Säurekonstante des H-Atoms in Position 2 der Verbindung der Formel (I) (pK_s (Base) > pK_s (Verbindung Formel (I))). Der Unterschied in der Säurekonstante beträgt vorzugsweise mindestens 1. In verschiedenen Ausführungsformen hat die korrespondierende Säure der Base einen pK_s Wert von 10 oder mehr, insbesondere 12-14 oder mehr. „Korrespondierende Säure“, wie in diesem Kontext verwendet, bezieht sich auf die protonierte Form der Base.

In verschiedenen Ausführungsformen enthält eine derartige Katalysator-Zusammensetzung ein 1-Ethyl-3-Methyl-1H-Imidazoliumsalz, insbesondere das Thiocyanat, als Verbindung der Formel (I) und 2,4-Ethylmethylimidazol als nichtionische Stickstoff-haltige Base.

Die Katalysatorzusammensetzung kann die mindestens eine ionischen Verbindung der Formel (I) und die mindestens eine nichtionische Base beispielsweise in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 3 und besonders bevorzugt von 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden, bezogen auf die Gesamtmenge des Epoxids (a) und des Isocyanats (b), 0,01 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.%, bevorzugt 1 Gew.% der Katalysator-Zusammensetzung (c) verwendet.

„Bereitstellen“, wie hierhin verwendet, bezieht sich auf das Mischen der Bestandteile des Reaktionsgemisches in beliebiger Reihenfolge. Es kann beispielsweise vorteilhaft sein, zunächst zwei oder mehr Bestandteile zusammenzugeben und gegebenenfalls zu einem heterogenen oder homogenen Gemisch zu mischen, bevor die restlichen Bestandteile hinzugegeben werden. So kann beispielsweise zunächst die mindestens eine Epoxidgruppen-enthaltende Verbindung und die Katalysator-Zusammensetzung kombiniert und gemischt und anschließend, beispielsweise kurz vor dem Härten, die mindestens eine Isocyanatgruppen-enthaltende Verbindung zugegeben und in die anderen bereits durchmischten Bestandteile eingemischt werden. Zwischen den verschiedenen Kombinations- und Mischschritten kann es vorteilhaft sein, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abzukühlen.

Generell können die einzelnen Bestandteile des Reaktionsgemischs als solche oder als Lösung in einem Lösungsmittel, wie beispielsweise einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch organischer Lösungsmittel, eingesetzt werden. Hierzu ist jedes bekannte und für den erfindungsgemäßen Zweck geeignete Lösungsmittel einsetzbar. So kann das Lösungsmittel beispielsweise ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel sein. Das Lösungsmittel kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Petroleum, Benzen, Toluol, Xylen, Ethylbenzen und Mischungen davon. Da die Epoxid- und Isocyanatverbindungen vorzugsweise aus flüssigen, niedrigviskosen Monomeren ausgewählt werden, kann in verschiedenen Ausführungsformen die Katalysator-Zusammensetzung als Lösung, wie vorstehend beschrieben, eingesetzt werden.

In verschiedenen Ausführungsformen umfasst das Reaktionsgemisch neben dem Epoxid (a), dem Isocyanat (b) und der Katalysator-Zusammensetzung (c) zusätzliche Bestandteile, wie sie im Stand der Technik als solche bekannt und üblich sind.

Beispielsweise können als weitere Bestandteile beispielsweise ein modifiziertes Harz eingesetzt werden, das den nach der Härtung erhältlichen Zusammensetzungen eine verbesserte Schlagfestigkeit und Niedertemperatureigenschaften verleiht. Modifizierte Epoxidgruppen-haltige Harze dieser Art sind im Stand der Technik bekannt und umfassen Reaktionsprodukte von Epoxidharzen mit einer Epoxid-Funktionalität von mehr als 1 mit Carboxy-funktionellen Kautschuken, Dimerfettsäuren oder sogenannte Kern/Schale-Polymeren (core/shell-polymers), deren Kerne eine Glasübergangstemperatur von unter $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Das Epoxidgruppen-haltige Harz wird in diesem Fall vorzugsweise in einem stöchiometrischen Überschuss eingesetzt und erzeugt ein epoxidfunktionelles Reaktionsprodukt. Der Überschuss an Epoxidgruppen-enthaltendem Harz kann auch weit über dem stöchiometrischen Überschuss liegen. Eine Epoxid-Funktionalität von größer als 1 bedeutet, dass die Verbindungen mehr als 1, vorzugsweise mindestens 2, 1,2-Epoxidgruppen pro Molekül enthalten. Es sind solche modifizierten Epoxidgruppen-haltigen Harze vorteilhaft, die ein Epoxidäquivalentgewicht zwischen 150 und 4000 aufweisen. Epoxidgruppen-haltige Harze können auch insbesondere mit einem Copolymer eines 1,3-Diens oder einem ethylenisch ungesättigtem Co-Monomer und/oder mit Kern/Schale-Partikeln (CSR core-shell-rubber) modifiziert sein. Diese modifizierten Harze werden zusätzlich zu dem Epoxidharz (a) und dem Isocyanat (b) eingesetzt.

Alternativ oder zusätzlich zu den vorstehend genannten können auch andere Zähigkeitsvermittler („toughener“), wie beispielsweise Polyole, insbesondere Polyalkylenglykole, wie Polypropylenglykol, oder Flüssigkautschuke (liquid rubbers) eingesetzt werden. Vorzugsweise enthalten die Zusammensetzungen ein Zähigkeitsvermittler, bevorzugt wie einen wie vorher beschrieben. Bei zusätzlichem Einsatz eines Zähigkeitsvermittlers erhöht sich der K1c Wert erheblich, wobei überraschender Weise sich der Tg-Wert nicht oder nur gering verändert.

Das hierin beschriebenen Reaktionsgemisch kann mit weiteren Bestandteilen, wie zum Beispiel den vorstehend beschriebenen Zähigkeitsvermittlern, in Form einer Klebstoffzusammensetzung oder eines Injektionsharzes kombiniert werden.

Derartige Klebstoffzusammensetzungen bzw. Injektionsharze können eine Vielzahl anderer Komponenten enthalten, von denen alle dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt sind, einschließlich, aber nicht beschränkt auf häufig verwendete Hilfsstoffe und Additive, wie zum Beispiel Füllstoffe, Weichmacher, reaktive und/oder nichtreaktive Verdünnungsmittel, Fließmittel, Kopplungsmittel (z.B. Silane), Haftvermittler, Netzmittel, Haftmittel, Flammschutzmittel, Netzmittel, Thixotropiermittel und/oder rheologische Hilfsstoffe (z.B. pyrogene Kieselsäure), Alterungs- und/oder Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren und/oder Farbstoffe. Je nach Anforderung an den Klebstoff bzw. das Injektionsharz und seine Anwendung und im Hinblick auf die Produktion, Flexibilität, Festigkeit und Verklebung mit Substraten, werden die Hilfs- und Zusatzstoffe in unterschiedlichen Mengen in die Zusammensetzung eingearbeitet.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung, wird das Reaktionsgemisch je nach gewünschter Verwendung auf ein Substrat aufgetragen, beispielsweise bei Verwendung als Klebstoff, oder in ein Formwerkzeug eingefüllt, bei der Verwendung als Formmasse zur Herstellung von Kunststoffteilen. In bevorzugten Ausführungsformen ist das Verfahren ein Spritzpress(RTM)-Verfahren und die Reaktionsmischung ein reaktives Injektionsharz. „Reaktiv“, wie in diesem Zusammenhang verwendet, bezieht sich auf die Tatsache, dass das Injektionsharz chemisch vernetzbar ist. Bei dem RTM-Verfahren kann das Bereitstellen des Reaktionsgemischs, d.h. Schritt (1) des beschriebenen Verfahrens, das Einfüllen, insbesondere Einspritzen (Injektion), des Injektionsharzes in ein Formwerkzeug umfasse. Bei der Herstellung von faserverstärkten Kunststoffteilen, wofür die beschriebenen Verfahren und Reaktionsgemische besonders geeignet sind, können vor dem Einspritzen in das Formwerkzeug in dieses Fasern oder Faserhalbzeuge (Prewovens/Preform) eingelegt werden. Als Fasern und/oder Faserhalbzeuge können die im Stand der Technik für diese Anwendung bekannten Materialien, insbesondere Kohlenstofffasern verwendet werden.

Die Erfindung betrifft ferner die im Zusammenhang mit den Verfahren beschriebenen Reaktionsgemische, d.h. Harzzusammensetzungen, die mindestens ein Epoxidgruppen-enthaltendes Harz (a), ein Polyisocyanat (b) sowie eine Katalysator-Zusammensetzung (c), jeweils wie oben definiert, enthalten.

In verschiedenen Ausführungsformen sind derartige Harzzusammensetzungen Klebstoffzusammensetzungen oder Injektionsharze sein. Die Injektionsharze sind vorzugsweise pumpbar und insbesondere für das Spritzpressen (RTM-Verfahren) geeignet. In verschiedenen Ausführungsformen hat der Reaktionsgemisch daher bei einer Temperatur von 120°C, d.h. einer typischen Infusionstemperatur, eine Viskosität von <100 mPas. Zur Bestimmung der Viskosität wird die Harzmischung bei Raumtemperatur mit einem geeigneten Mischer hergestellt und auf einem Platte/Platte Rheometer in Oszillation die Viskosität bei steigender Temperatur mit einer Heizrate von 50 K/min bestimmt.

Die Erfindung betrifft in einer Ausführungsform daher auch die mittels der erfindungsgemäßen Harzsysteme im RTM-Verfahren erhältlichen Formteile. Die RTM-Verfahren, in denen die beschriebenen Harzsysteme (Polymerzusammensetzungen) eingesetzt werden können, sind als solche im Stand der Technik bekannt und können von dem Fachmann ohne Weiteres derart angepasst werden, dass das erfindungsgemäße Reaktionsgemisch eingesetzt werden kann.

Die Öffnungszeiten der Harzzusammensetzungen (Reaktionsgemisch), wie hierin beschrieben, sind vorzugsweise größer als 90 Sekunden und liegen besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 5

Minuten, insbesondere bei ungefähr 3 Minuten. „Ungefähr“, wie hierin im Zusammenhang mit einem Zahlenwert verwendet, bedeutet der Zahlenwert $\pm 10\%$.

Je nach Art der eingesetzten Epoxide und Isoyanate sowie abhängig von der Katalysator-Zusammensetzung und der Verwendung der gehärteten Zusammensetzung kann die Reaktionsmischung in Schritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen gehärtet werden. So kann die Härtungstemperatur zwischen 10 °C und 230 °C liegen. Generell kann die Härtung bei erhöhter Temperatur, d.h. >25 °C, erfolgen. Vorzugsweise werden die Harze zwischen 50 °C und 190 °C und bevorzugt zwischen 90 °C und 150 °C gehärtet. Die Dauer der Härtung hängt ebenfalls von den zu härtenden Harzen und der Katalysator-Zusammensetzung ab und kann zwischen 0,01 Stunden bis 10 Stunden liegen. Vorzugsweise dauert der Härtungszyklus wenige Minuten, d.h. insbesondere 1 bis 5 Minuten. Die Härtung kann ein- oder auch mehrstufig erfolgen.

Während der Härtung reagiert das Epoxidgruppen-enhaltende Harz mit dem Isocyanat in Anwesenheit des Katalysators unter Bildung mindestens eines Oxazolidinons, das die Harze miteinander vernetzt und der gehärteten Zusammensetzung unter anderem ihre vorteilhaften physikalischen Eigenschaften verleiht. Das bei der Härtung gebildete mindestens eine Oxazolidinon kann eines von 1,2-Oxazolidin-3-on, 1,2-Oxazolidin-4-on, 1,2-Oxazolidin-5-on, 1,3-Oxazolidin-2-on, 1,3-Oxazolidin-4-on, oder 1,3-Oxazolidin-5-on sein. So kann die gehärtete Zusammensetzung auch mehrere, verschiedene der vorgenannten Oxazolidinonisomere enthalten.

Ferner reagieren die Isocyanatgruppen untereinander in Anwesenheit der hierin beschriebenen Katalysator-Zusammensetzung unter Bildung mindestens eines Isocyanurats, das die Harze miteinander vernetzt und ebenfalls zu den vorteilhaften Eigenschaften der gehärteten Zusammensetzung beiträgt.

Die mittels der hierin beschriebenen Katalysatorsysteme und Verfahren gehärteten Harze haben vorzugsweise einen kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} von $>0,5$, vorzugsweise mindestens 0,6. Die Glasübergangstemperatur der ausgehärteten Harze liegt, in verschiedenen Ausführungsformen, im Bereich von mehr als 100, insbesondere mehr als 150 °C, typischerweise im Bereich bis 200°C. Der Elastizitätsmodul der ausgehärteten Harze liegt vorzugsweise bei mindestens 2500, vorzugsweise mindestens 3000 N/mm², typischerweise im Bereich von 2500 bis 5000 N/mm².

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die gehärtete Zusammensetzung, die nach dem hierin beschriebenen Verfahren erhältlich ist. Diese kann, abhängig von dem Verfahren, als Formteil,

insbesondere als faserverstärktes Kunststoffformteil vorliegen. Derartige Formteile werden vorzugsweise im Automobilbau eingesetzt.

So eignen sich die gehärteten Polymerzusammensetzung besonders als Matrixharz für Faserverbundwerkstoffe. Dabei können diese in verschiedenen Anwendungsverfahren eingesetzt werden, beispielsweise im Resin-Transfer-Moulding-Verfahren (RTM-Verfahren) oder im Infusionsverfahren.

Als Faserbestandteile der Faserverbundwerkstoffe sind bekannte hochfeste Faserwerkstoffe geeignet. Diese können beispielsweise aus Glasfasern; synthetischen Fasern, wie Polyesterfasern, Polyethylenfasern, Polypropylenfasern, Polyamidfasern, Polyimidfasern oder Aramidfasern; Kohlenstofffasern; Borfasern; oxidischen oder nicht oxidischen Keramikfasern, wie Aluminiumoxid/Siliciumdioxidfasern, Siliciumcarbidfasern; Metallfasern, beispielsweise aus Stahl oder Aluminium; oder aus Naturfasern, wie Flachs, Hanf oder Jute bestehen. Diese Fasern können in Form von Matten, Geweben, Gewirken, Gelegen, Vliesen oder Rovings eingebracht werden. Es können auch zwei oder mehr dieser Fasermaterialien als Gemisch verwendet werden. Es können Kurzschnittfasern ausgewählt werden, bevorzugt werden jedoch synthetische Langfasern eingesetzt, insbesondere Gewebe und Gelege. Solche hochfesten Fasern, Gelege, Gewebe und Rovings sind dem Fachmann bekannt.

Insbesondere soll der Faserverbundwerkstoff Fasern in einem Volumenanteil von mehr als 40 Vol.-%, bevorzugt mehr als 50 Vol.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 50 und 70 Vol.-% bezogen auf den gesamten Faserverbundwerkstoff enthalten, um besonders gute mechanische Eigenschaften zu erzielen. Im Falle von Kohlefasern wird der Volumenanteil gemäß der Norm DIN EN 2564:1998-08 bestimmt, im Falle von Glasfasern gemäß der Norm DIN EN ISO 1172:1998-12.

Ein solcher Faserverbundwerkstoff eignet sich insbesondere als Automobilbauteil. Solche Faserverbundwerkstoffe weisen gegenüber Stahl mehrere Vorteile auf, so sind sie leichter, zeichnen sich durch eine verbesserte Crash-Resistenz aus und sind außerdem langlebiger.

Es ist im Übrigen selbstverständlich, dass alle Ausführungsformen, die oben im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Verfahren offenbart wurden, auch genauso in den beschriebenen Harzsystemen und gehärteten Zusammensetzungen anwendbar sind und umgekehrt.

Beispiele

DER331 (Dow Chemical, flüssiges Epoxidharz aus Epichlorhydrin und Bisphenol A) und eine Katalysator-Zusammensetzung wurden für 30s bei 2000 U/min im Vakuum im Speedmixer gemischt. Nach Abkühlen dieses Gemischs auf RT, wurde Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) hinzugegeben und ebenfalls für 30s bei 2000 U/min im Vakuum mittels Speedmixer eingemischt. Die Reaktionsmischung wurde in eine aufrecht stehende Form eingefüllt und bei RT geliert. Danach wurde die Mischung in zwei Stufen (1h bei 90°C und 1h bei 150°C) gehärtet. Nach dem Abkühlen werden die für die mechanischen Tests benötigten Prüfkörper aus der so erhaltenen Platte gefräst.

Tabelle 1: Bestandteile der Reaktionsgemische

Zusammensetzung	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	V1
Bestandteile	Einwaage in Gewichtsteilen									
Katalysator-Zusammensetzung	1	1	1	1	1	1	1	1	0,2	1
DER 331	50	50	60	40	50	50	50	50	50	30
MDI	50	50	40	60	50	50	50	50	50	70

E: Erfindungsgemäß; V: Vergleichsversuch

E1: Katalysator = Imidazolium + 2,4-EMI

E2: Katalysator = 1-Methylimidazol

E3: Katalysator = 1-Methylimidazol

E4: Katalysator = 1-Methylimidazol

E5: Katalysator = 2-Phenyl-2-Imidazolin

E6: Katalysator = N,N-Dimethylbenzylamin

E7: Katalysator = 2-Ethyl-4-Methylimidazol

E8: Katalysator = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)

E9: Katalysator = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)

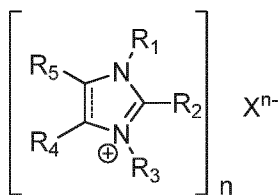
V1: Katalysator = 1-Methylimidazol

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften

		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	V1
Zugversuch 1B-Knochen	EMod in MPa	3303	3210	3250	4140	4601	-	-	3489	4234	nach Härtun g noch klebrig
EN-ISO 527/2,3	Spannung max in MPa	53,1	29,3	75,4	11,1	29,4	38,8	19	34,5	51,2	
	Bruchdehnung in %	1,65	0,92	2,67	0,25	0,64	0,88	0,5	0,99	1,23	
	Spannung Bruch in MPa	53,1	29,3	74,8	11,1	29,4	38,8	19	34,5	51	
3-Punkte- Biege-Versuch	EMod in MPa	3745	3737	2904	3995	4323	2945	3038	2338	3850	
DIN EN-ISO 178	F max in MPa	113	143	157	150	170	21,8	32,8	23	119	
	% Stauchung	3	4,1	7,5	3,9	4,3	0,7	1	0,95	3	
K1c ISO 13586	In MPa.vm	0,67	0,58	0,92	0,61	0,52	-	0,55	0,57	0,65	
											139
DMTA	TG G"	163	182	165	133_180_240	98	112	210	160	70	
	Tg tan delta	203	213	178	215_265	183	188	235	207	117	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer gehärteten Polymerzusammensetzung, die mindestens einen Oxazolidinonring und mindestens einen Isocyanurating umfasst, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
 - (1) Bereitstellen eines flüssigen Reaktionsgemisches umfassend
 - (a) mindestens ein flüssiges, aromatisches Epoxidharz;
 - (b) mindestens ein flüssiges, aromatisches Polyisocyanat; und
 - (c) eine Katalysator-Zusammensetzung;
 wobei das mindestens eine Epoxidharz bezogen auf das mindestens eine Polyisocyanat in Mengen eingesetzt wird, dass das molare Äquivalentverhältnis von Epoxidgruppen zu Isocyanatgruppen mindestens 0,4, insbesondere mindestens 0,7, bevorzugter mindestens 1, noch bevorzugter 1 beträgt; und
 - (2) Härten des Reaktionsgemisches, um eine gehärtete Polymerzusammensetzung, die mindestens einen Oxazolidinonring und mindestens einen Isocyanurating umfasst, zu erhalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Epoxidharz ein Glycidylether, insbesondere ein aromatischer Diglycidylether ist, besonders bevorzugt ein Bisphenol Diglycidylether.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyisocyanat ein Methylen-diphenyldiisocyanat (MDI) ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysator-Zusammensetzung mindestens eine Stickstoff-haltige Base enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Base eine ionische Verbindung der Formel (I) ist



Formel (I)

wobei

R₁ und R₃ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkyl mit 1 bis 20

Kohlenstoffatomen, substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und substituiertem oder unsubstituiertem Aryl mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen besteht;

R₄ und R₅ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkenyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, substituiertem oder unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem Alkoxy mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und substituiertem oder unsubstituiertem Aryl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen; oder

R₁ und R₅ und/oder R₃ und R₄ oder R₄ und R₅ gemeinsam mit den Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5-6 gliedrigen substituierten oder unsubstituierten Cycloalkyl-, Cycloheteroalkyl-, Aryl- oder Heteroarylring, wobei der Cycloheteroalkyl- oder Heteroarylring 1 bis 3 Heteroatome ausgewählt aus O, N und S, enthält, bilden;

das Anion X ein beliebiges Anion ist;

„-----“für eine Einfach- oder Doppelbindung, insbesondere eine Doppelbindung steht; und n ist 1, 2 oder 3 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysator-Zusammensetzung mindestens eine nichtionische Base enthält, die mindestens ein tertiäres Stickstoffatom und/oder ein Imin-Stickstoffatom umfasst, insbesondere ein Imidazol oder Imidazolidin ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches 0,01 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.% der Katalysator-Zusammensetzung nach eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (a) das Reaktionsgemisch frei von Epoxidhärtern, die eine Polyadditionsreaktion katalysieren, ist;
 - (b) das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von <100 mPas aufweist;
 - (c) die gehärtete Polymerzusammensetzung ein Elastizitätsmodul von mehr als 2500, vorzugsweise mehr als 3000 N/mm² aufweist; und/oder
 - (d) die gehärtete Polymerzusammensetzung eine Glasübergangstemperatur von mehr als 100, insbesondere mehr als 150 °C aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (a) das Reaktionsgemisch in Schritt (2) bei einer Temperatur zwischen 10 °C und 230 °C, vorzugsweise zwischen 50 °C und 190 °C und bevorzugt zwischen 90 °C und 150 °C für 0,01 Stunden bis 10 Stunden, vorzugsweise für 0,1 Stunden bis 5 Stunden bevorzugt für 1 Stunde gehärtet wird; oder
 - (b) das Reaktionsgemisch in Schritt (2) zunächst bei einer Temperatur zwischen 50 °C und 130 °C, vorzugsweise 70 °C und 110 °C und bevorzugt bei 90 °C für 0,1 Stunden bis 3 Stunden, vorzugsweise für 0,5 Stunden bis 2 Stunden, bevorzugt für 1 Stunde und anschließend bei einer Temperatur zwischen 110 °C und 190 °C, vorzugsweise 130 °C und 170 °C und bevorzugt bei 150 °C für 0,1 Stunden bis 3 Stunden, vorzugsweise für 0,5 Stunden bis 2 Stunden, bevorzugt für 1 Stunde gehärtet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ein Spritzpress(RTM)-Verfahren und die Reaktionsmischung ein reaktives Injektionsharz ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt (1) das Einspritzen des Injektionsharzes in ein Formwerkzeug, in das Fasern oder Faserhalbzeuge (Prewovens/Preform) eingelegt sind, umfasst.
12. Gehärtete Polymerzusammensetzung erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 11.
13. Gehärtete Polymerzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die gehärtete Polymerzusammensetzung ein Formteil, insbesondere ein faserverstärktes Formteil ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/080470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/00 C08G18/20 C08G18/76 C08K7/12
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)

C08G C08K

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	WO 90/15089 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 13 December 1990 (1990-12-13) page 1, lines 3-15 page 9, line 3 - page 10, line 35 page 13, lines 1-22 page 18, lines 12-23 page 23, lines 22-28; claims; examples -----	1-13
X	EP 0 408 990 A2 (SIEMENS AG [DE]) 23 January 1991 (1991-01-23) page 2, lines 1-2 page 3, line 39 - page 4, line 14 page 4, lines 22-32 page 5, lines 12-14 page 5, line 56 - page 6, line 2; claims; examples; table 1 -----	1-9,12 10,11,13
A	-/--	



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

3 March 2016

Date of mailing of the international search report

11/03/2016

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

Eigner, Markus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/080470

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 130 454 A2 (SIEMENS AG [DE]) 9 January 1985 (1985-01-09) page 1, lines 7-12 page 3, line 30 - page 4, line 4 page 10, lines 5-8, 29-30 page 13, lines 3-6, 18-27 page 15, lines 1-5; claims; examples; tables 1-3 -----	1-13
X A	US 2013/109829 A1 (YOKOYAMA NAOKI [JP]) 2 May 2013 (2013-05-02) paragraphs [0003], [0011] - [0013], [0017], [0023], [0043]; claims; example 7; tables 1, 2 -----	1-9,12, 13 10,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/080470

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9015089	A1	13-12-1990	AT 115596 T 15-12-1994
		AU 628596 B2 17-09-1992	
		BR 9007428 A 21-07-1992	
		CA 2018265 A1 06-12-1990	
		DE 69015188 D1 26-01-1995	
		DE 69015188 T2 04-05-1995	
		DK 0478606 T3 15-05-1995	
		EP 0478606 A1 08-04-1992	
		ES 2067030 T3 16-03-1995	
		JP 2859956 B2 24-02-1999	
		JP H04506678 A 19-11-1992	
		NZ 233933 A 26-05-1993	
		SG 9590553 A2 01-09-1995	
		US 5112932 A 12-05-1992	
		WO 9015089 A1 13-12-1990	
EP 0408990	A2	23-01-1991	AT 163948 T 15-03-1998
		DE 59010809 D1 16-04-1998	
		DK 0408990 T3 21-12-1998	
		EP 0408990 A2 23-01-1991	
		JP H0359018 A 14-03-1991	
		US 5036135 A 30-07-1991	
EP 0130454	A2	09-01-1985	BR 8403123 A 04-06-1985
		DE 3323122 A1 23-05-1985	
		EP 0130454 A2 09-01-1985	
		ES 8503707 A1 16-06-1985	
		IN 162185 B 16-04-1988	
		JP H0473451 B2 20-11-1992	
		JP S6069121 A 19-04-1985	
		US 4564651 A 14-01-1986	
US 2013109829	A1	02-05-2013	CN 103087289 A 08-05-2013
		JP 2013095772 A 20-05-2013	
		US 2013109829 A1 02-05-2013	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/00 C08G18/20 C08G18/76 C08K7/12 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C08K		
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	WO 90/15089 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 13. Dezember 1990 (1990-12-13) Seite 1, Zeilen 3-15 Seite 9, Zeile 3 - Seite 10, Zeile 35 Seite 13, Zeilen 1-22 Seite 18, Zeilen 12-23 Seite 23, Zeilen 22-28; Ansprüche; Beispiele -----	1-13
X	EP 0 408 990 A2 (SIEMENS AG [DE]) 23. Januar 1991 (1991-01-23) Seite 2, Zeilen 1-2 Seite 3, Zeile 39 - Seite 4, Zeile 14 Seite 4, Zeilen 22-32 Seite 5, Zeilen 12-14 Seite 5, Zeile 56 - Seite 6, Zeile 2; Ansprüche; Beispiele; Tabelle 1 -----	1-9,12
A	-/--	10,11,13
☒ 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. März 2016		11/03/2016
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 Eigner, Markus

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 130 454 A2 (SIEMENS AG [DE]) 9. Januar 1985 (1985-01-09) Seite 1, Zeilen 7-12 Seite 3, Zeile 30 - Seite 4, Zeile 4 Seite 10, Zeilen 5-8, 29-30 Seite 13, Zeilen 3-6, 18-27 Seite 15, Zeilen 1-5; Ansprüche; Beispiele; Tabellen 1-3 -----	1-13
X	US 2013/109829 A1 (YOKOYAMA NAOKI [JP]) 2. Mai 2013 (2013-05-02)	1-9,12, 13
A	Absätze [0003], [0011] - [0013], [0017], [0023], [0043]; Ansprüche; Beispiel 7; Tabellen 1, 2 -----	10,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/080470

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9015089	A1	13-12-1990	AT 115596 T 15-12-1994
		AU 628596 B2 17-09-1992	
		BR 9007428 A 21-07-1992	
		CA 2018265 A1 06-12-1990	
		DE 69015188 D1 26-01-1995	
		DE 69015188 T2 04-05-1995	
		DK 0478606 T3 15-05-1995	
		EP 0478606 A1 08-04-1992	
		ES 2067030 T3 16-03-1995	
		JP 2859956 B2 24-02-1999	
		JP H04506678 A 19-11-1992	
		NZ 233933 A 26-05-1993	
		SG 9590553 A2 01-09-1995	
		US 5112932 A 12-05-1992	
		WO 9015089 A1 13-12-1990	
EP 0408990	A2	23-01-1991	AT 163948 T 15-03-1998
		DE 59010809 D1 16-04-1998	
		DK 0408990 T3 21-12-1998	
		EP 0408990 A2 23-01-1991	
		JP H0359018 A 14-03-1991	
		US 5036135 A 30-07-1991	
EP 0130454	A2	09-01-1985	BR 8403123 A 04-06-1985
		DE 3323122 A1 23-05-1985	
		EP 0130454 A2 09-01-1985	
		ES 8503707 A1 16-06-1985	
		IN 162185 B 16-04-1988	
		JP H0473451 B2 20-11-1992	
		JP S6069121 A 19-04-1985	
		US 4564651 A 14-01-1986	
US 2013109829	A1	02-05-2013	CN 103087289 A 08-05-2013
		JP 2013095772 A 20-05-2013	
		US 2013109829 A1 02-05-2013	