

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 59/62, 59/68</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/55234</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. September 2000 (21.09.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01956</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 2000 (06.03.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 498/99 17. März 1999 (17.03.99) CH</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VANTICO AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 200, CH-4057 Basel (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TANG, Qian [CN/CH]; Stallenrain 1, CH-4104 Oberwil (CH). REITMAJER, Gunnar [DE/DE]; Terlanerstrasse 25, D-79111 Freiburg (DE). ROTH, Martin [CH/CH]; Holenweg 44, CH-4434 Hölstein (CH). SPITZER, Martin [DE/DE]; Am Schilzberg 14, D-79423 Heitersheim (DE). WILLIS, Philip, David [GB/CH]; Alte Saline 10, CH-4310 Rheinfelden (CH).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: VANTICO AG; Patents/Scientific Information, Klybeckstrasse 200, CH-4057 Basel (CH).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITIONS HAVING A LONG SHELF LIFE</p> <p>(54) Bezeichnung: LAGERSTABILE EPOXIDHARZZUSAMMENSETZUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a composition containing (a) an epoxy resin with more than one 1,2-epoxy group per molecule on average, (b) a polyole as epoxy resin hardener and (c) a solid microgel amine adduct as accelerator. Said composition is provided with high latency, a long shelf life and a wide process window.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Eine Zusammensetzung enthaltend (a) ein Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer 1, 2-Epoxidgruppe pro Molekül, (b) ein Polyol als Epoxidharzhärtungsmittel und (c) ein festes Mikrogel-Amin-Addukt als Beschleuniger, weist eine hohe Latenz, eine gute Lagerstabilität und ein weites Verarbeitungsfenster auf.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Lagerstabile Epoxidharzzusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend ein Epoxidharz und ein Polyol als Härter für das Epoxidharz und ein Mikrogel-Amin-Salz bzw. Mikrogel-Imidazol-Salz als Beschleuniger, sowie vernetzte Produkte erhältlich durch Härtung dieser Zusammensetzungen.

Stickstoffhaltige Basen sind dem Fachmann als Härter oder Härtungsbeschleuniger für Epoxidharze wohlbekannt. Solche Systeme weisen allerdings nur eine beschränkte Lagerstabilität auf, da diese Basen bereits bei relativ niedriger Temperatur, teilweise bereits bei Raumtemperatur, mit Epoxiden reagieren, was sich in einem Viskositätsanstieg der Epoxidharzformulierung äussert und bei längerer Lagerdauer zur Gelierung der Mischung führt. Mit zunehmender Reaktivität der stickstoffhaltigen Base wird die Lagerstabilität der Epoxidharzmischung vermindert und die Gebrauchsdauer (Topfzeit) verkürzt. Aus diesem Grund werden solche Systeme als Zwei-Komponenten-Systeme formuliert, d.h. Epoxidharz und stickstoffhaltige Base werden getrennt gelagert und erst kurz vor der Verarbeitung gemischt.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Lagerstabilität solcher Systeme durch Entwicklung von entsprechender Härtungssystemen zu verbessern. Die gestellte Aufgabe gewinnt an Komplexität, da zugleich mit einer hohen Lagerstabilität und Gebrauchsdauer weder die Reaktivität bei der gewünschten Härtungstemperatur reduziert noch die Eigenschaften der ausgehärteten Materialien verschlechtert werden soll.

In der EP-A-304 503 werden master batches aus enkapsulierten Materialien und Epoxiden als latente Härter für Epoxidharze beschrieben, wobei das Core-Material ein pulverförmiges tertiäres Amin ist, das von einer Schale aus dem Reaktionsprodukt desselbenamins mit einem Epoxidharz umgeben ist.

Ein ähnliches Härtungssystem, jedoch mit einem Core-Material aus einem Amin und einem Anhydrid, wird in der JP-A-Hei 02-191624 offenbart.

Solche latenten Härter bzw. Beschleuniger auf Basis von enkapsulierten Partikeln sind zwar zur Herstellung von lagerstabilen Ein-Komponenten-Systemen geeignet, weisen jedoch den

- 2 -

Nachteil einer ungenügenden Stabilität gegenüber mechanischen Einwirkungen, wie z.B. Scherkräften und Druckbelastungen, auf.

BCl_3 -Komplexe besitzen auch eine gute Latenz, jedoch tritt bei Temperaturen ab 160 °C eine Rauchbildung auf, so dass sich ihre Verwendung in Giessharzen auf Epoxidharzbasis verbietet, da die Formtemperaturen bei oder oberhalb dieser Temperatur liegen.

In der EP-A 0 816 393 werden latente Epoxid-Härtungssysteme (auf Basis von Anhydridhärttern in Kombination mit Salzen von Mikrogelen enthaltend COOH-Gruppen und Stickstoff-Basen) mit verbesserter Topfzeit beschrieben, die eine hohe Stabilität gegenüber mechanischer Beanspruchung in Form von Scherkräften besitzen und zusätzlich zu gehärteten Formkörpern mit hoher Glastemperatur und hoher thermischer Beständigkeit führen. Die Latenz dieser Systeme ist jedoch noch verbesserungsfähig, insbesondere bei erhöhten Temperaturen.

In der EP-A 0 633 286 werden härtbare Epoxid-Härtungssysteme zur Herstellung von Formstoffen mit hochglänzenden Oberflächen beschrieben, enthaltend ein Epoxidharz, ein Härtungsmittel sowie als Füllstoffe Wollastonit und ein Quarz/Kaolinit-Gemisch. Die Latenz dieser Systeme ist jedoch ebenfalls noch verbesserungsfähig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Epoxid-Härtungssysteme mit guter Lagerstabilität, guter Reaktivität unter Härtingsbedingungen, mit guten und gleichzeitig vielfältigen Verarbeitungsmöglichkeiten auch bei erhöhten Temperaturen und schliesslich mit guten Eigenschaften der ausgehärteten Materialien bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, dass Zusammensetzungen enthaltend ein Epoxidharz und ein Polyol als Härter für das Epoxidharz und ein festes Mikrogel-Amin-Salz bzw. festes Mikrogel-Imidazol-Salz als Beschleuniger das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist somit eine Zusammensetzung enthaltend

- (a) ein Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül,
- (b) ein Polyol als Epoxidharzhärtungsmittel und
- (c) ein festes Reaktionsprodukt aus einem Carbonsäuregruppen enthaltendem Mikrogel und einer stickstoffhaltigen Base (Mikrogel-Amin-Addukt) als Beschleuniger.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Zusammensetzungen eignen sich als Komponente (a) die in der Epoxidharztechnik üblichen Epoxidharze. Beispiele für Epoxidharze sind:

I) Polyglycidyl- und Poly-(β -methylglycidyl)-ester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw. β -Methylepichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmässig in der Gegenwart von Basen.

Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure.

Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure.

Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

II) Polyglycidyl- oder Poly-(β -methylglycidyl)-ether, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen mit Epichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators mit anschliessender Alkalibehandlung.

Die Glycidylether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen ab, z.B. von Ethylenglykol, Diethylenglykol oder höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen.

Weitere Glycidylether dieses Typs leiten sich ab von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, oder von Alkoholen, die aromatische Gruppen und/oder weitere funktionelle Gruppen enthalten, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan.

Die Glycidylether können auch auf einkernigen Phenolen, wie beispielsweise Resorcin oder Hydrochinon, oder auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, basieren.

Weitere geeignete Hydroxyverbindungen zur Herstellung von Glycidylethern sind Novolake, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen oder Bisphenolen, die unsubstituiert oder mit Chloratomen oder C₁-C₉-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise Phenol, 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol oder 4-tert.-Butylphenol.

III) Poly-(N-glycidyl)-verbindungen, erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan.

Zu den Poly-(N-glycidyl)-verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Diglycidyl-derivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Poly-(S-glycidyl)-verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidyl-derivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether, ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, wie beispielsweise Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyl-oxo)-ethan oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidyl-derivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyl-oxo-propyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyl-oxo-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

Neben flüssigen kommen auch feste Polyglycidylether und -ester Verbindungen mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur bis etwa 250°C in Betracht. Bevorzugt liegen die Schmelzpunkte der festen Verbindungen im Bereich von 50 bis 150°C. Solche festen Verbindungen sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich. Als feste Polyglycidylether und -ester können auch die durch Vorverlängerung von flüssigen Polyglycidylethern und -estern erhaltenen Advancement-Produkte verwendet werden.

Bevorzugt verwendet man zur Herstellung der erfindungsmässen Epoxidharzzusammensetzungen ein aromatisches Epoxidharz, also eine Epoxidverbindung, die im Molekül einen oder mehrere aromatische Ringe aufweist.

Insbesondere verwendet man zur Herstellung der erfindungsmässen Epoxidharzzusammensetzungen einen, ggf. vorverlängerten, Bisphenoldiglycidylether oder ein Epoxynovolakharz, besonders bevorzugt ein Epoxyphenol- oder ein Epoxykresolnovolakharz. Es können auch Gemische von Epoxidharzen verwendet werden.

Als Epoxidharzhärtungsmittel (b) werden für die erfindungsgemässen Epoxidharzzusammensetzungen aliphatische oder aromatische Polyole eingesetzt.

Als aliphatische Polyole eignen sich beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol und höhere Poly-(oxyethylen)-glykole, Propan-1,2-diol oder Poly-(oxypropylen)-glykole, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly(oxytetramethylen)-glykole, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbit.

Als aromatische Polyole eignen sich beispielsweise einkernige Phenole, wie Resorcin, Hydrochinon, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin, oder mehrkernige Phenole, wie p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2'-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan sowie Novolake, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen, wie Phenol, oder mit Phenolen, die im Kern mit Chloratomen oder C₁-C₉-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol, oder 4-tert.-Butylphenol, oder durch Kondensation mit Bisphenolen, solche der oben genannten Art, eingesetzt werden.

Bevorzugt verwendet man als phenolisches Härtungsmittel (b) einen Kresolnovolak.

Es können auch Härtergemische verwendet werden. Es können weiterhin auch Härtergemische verwendet werden, bei denen andere gebräuchliche Epoxidharzhärter als die oben genannten Haupthärter als Cohärter eingesetzt werden, wie beispielsweise Anhydridhärter.

Das Verhältnis von Härter (b) zu Epoxidharz (a) lässt sich in weiten Grenzen variieren und ist abhängig vom Gehalt an Epoxidgruppen in (a) und Hydroxylgruppen in (b) und den gewünschten Eigenschaften der härtbaren Zusammensetzung und des gehärteten Produktes. Im allgemeinen werden pro Mol Epoxidgruppen etwa 0,7 bis 1,3 Mol OH-Gruppen eingesetzt, bevorzugt 0,9 bis 1,1 Mol. Es ist aber auch möglich, geringere Mengen an OH-Gruppen zu verwenden, gegebenenfalls unter Zusatz von anderen gebräuchlichen Epoxidharzhärtern als den oben genannten Polyolen.

Als Komponente (c) der vorliegenden Erfindung dient ein festes Reaktionsprodukt aus einem Carbonsäuregruppen enthaltenden Mikrogel und einer stickstoffhaltigen Base (Mikrogel-Amin-Addukt). Näheres zur Herstellung eines solchen Reaktionsproduktes, mögliche Zusammensetzungen, Bevorzugungen usw. sind Gegenstand der eingangs erwähnten EP-A 0 816 393 und sind nachfolgend, soweit relevant für den vorliegenden Erfindungsgegenstand, dieser Druckschrift entnommen:

Unter Mikrogelen versteht man im allgemeinen Makromoleküle, deren Kettensegmente im Bereich der einzelnen Knäuel über kovalente Brücken vernetzt sind.

Mikrogele können nach verschiedenen bekannten Polymerisationsmethoden hergestellt werden. Vorteilhaft ist die Emulsionspolymerisation von Verbindungen mit polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen in Gegenwart von sogenannten multifunktionellen Vernetzern, beispielsweise nach der Saat-Methode (seeding technique). Dabei liegen die Mikrogelpartikel nach der Polymerisation in Form einer wässrigen Emulsion oder Suspension vor. Die weitere Umsetzung mit der stickstoffhaltigen Base kann vorzugsweise mit einer solchen Emulsion/Suspension erfolgen. Es ist aber auch möglich, das Mikrogel zunächst in Form eines festen Pulvers, z.B. mittels Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung, zu isolieren, oder die wässrige Emulsion durch Lösungsmittelaustausch in eine organische Phase zu überführen.

Als multifunktionelle Vernetzer können im Prinzip alle Verbindungen, die mindestens zwei polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten, Anwendung finden.

Dabei entstehen intramolekular vernetzte Copolymere, die im allgemeinen Partikelgrößen im Nanometerbereich (ca. 5-1000 nm) aufweisen.

Ein bevorzugtes Mikrogel zur Herstellung des Reaktionsprodukts ist ein Copolymer aus mindestens einer ungesättigten Carbonsäure und mindestens einem multifunktionellen Vernetzer.

Ein besonders bevorzugtes Mikrogel ist ein Copolymer aus mindestens einer ungesättigten Carbonsäure, mindestens einem carbonsäuregruppenfreien Vinylmonomer und mindestens einem multifunktionellen Vernetzer.

Zur Herstellung von Carbonsäuregruppen enthaltenden Mikrogelen eignen sich grundsätzlich alle Carbonsäuren, die eine polymerisierbare C-C-Doppelbindung enthalten.

Bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Carboxyethylacrylat, 2-Carboxyethylmethacrylat, Phthalsäuremono(2-acryloyl)ethyl)ester, Phthalsäuremono(2-methacryloyl)ethyl)ester, Maleinsäure, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuremonoethylester, Fumarsäure, Fumarsäuremonomethylester, Fumarsäuremonoethylester, Itaconsäure, Zimtsäure, Crotonsäure, 4-Vinylcyclohexancarbonsäure, 4-Vinylphenyllessigsäure und p-Vinylbenzoesäure.

Acrylsäure und Methacrylsäure sind insbesondere bevorzugt.

Als multifunktionelle Vernetzer eignen sich grundsätzlich alle Verbindungen, die mindestens zwei polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthalten. Ebenfalls geeignet als multifunktionelle Vernetzer sind Gemische aus mindestens zwei Vinylmonomeren, wie z.B. Methacrylsäure und Glycidylmethacrylat, die über zusätzliche funktionelle Gruppen während oder nach der Polymerisationsreaktion miteinander reagieren können.

Vorzugsweise wird ein polyfunktioneller Acrylsäureester oder Methacrylsäureester eines aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyols, ein Additionsprodukt von Acrylsäure oder Methacrylsäure und einer Polyglycidylverbindung, ein Additionsprodukt von

Acrylsäure oder Methacrylsäure und Glycidylacrylat oder -methacrylat, ein Acrylsäurealkenylester oder Methacrylsäurealkenylester, ein Dialkenylcyclohexan oder ein Dialkenylbenzol als mehrfunktioneller Vernetzer verwendet.

Besonders bevorzugte mehrfunktionelle Vernetzer sind Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Polypropylenglykoldiacrylat, Polypropylenglykoldimethacrylat, 1,1,1-Trimethylolpropantriacrylat, 1,1,1-Trimethylolpropantrimethacrylat, Bisphenol-A-diglycidyletherdiacrylat, Bisphenol-A-diglycidyletherdimethacrylat, Acrylsäureallylester, Methacrylsäureallylester, Divinylcyclohexan und Divinylbenzol.

Das zur Herstellung der Mikrogele verwendete Monomergemisch kann ein oder mehrere carbonsäuregruppenfreie Vinylmonomere enthalten, wie zum Beispiel Butadien und Butadienderivate, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureester und -amide, Methacrylsäureester und -amide, Vinylether und -ester, Allylether und -ester, Styrol und Styrolerivate.

Bevorzugte carbonsäuregruppenfreie Vinylmonomere sind Alkylester, Hydroxyalkylester und Glycidylester von ungesättigten Carbonsäuren und Styrolerivate.

Besonders bevorzugte carbonsäuregruppenfreie Vinylmonomere sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und Styrol.

Das Reaktionsprodukt wird vorzugsweise aus einem Mikrogel hergestellt, welches ein Copolymer aus 2 bis 70 Gew.-% mindestens einer ungesättigten Carbonsäure, 0 bis 96 Gew.-% mindestens eines carbonsäuregruppenfreien Vinylmonomers und 2 bis 70 Gew.-% mindestens eines mehrfunktionellen Vernetzers ist, wobei die Summe der Gewichtsprozentanteile immer 100 beträgt.

Besonders bevorzugte Mikrogele sind Copolymere aus 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, mindestens einer ungesättigten Carbonsäure, 0 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 85 Gew.-%, mindestens eines carbonsäuregruppenfreien Vinylmonomers und 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines multifunktionellen Vernetzers.

Die Reaktionsprodukte werden im folgenden vereinfachend als "Mikrogel-Amin-Salze" bezeichnet, wobei der Begriff "Amin" in diesem Zusammenhang ganz allgemein für "stickstoffhaltige Basen" steht und nicht auf die Bedeutung des Begriffs "Amin" im strengeren Sinne beschränkt ist.

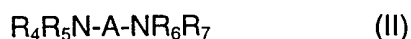
Geeignete stickstoffhaltige Basen zur Herstellung der Reaktionsprodukte sind im Prinzip alle basischen Verbindungen, die mindestens ein basisches Stickstoff-Atom enthalten. Beispiele dafür sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Amine sowie gesättigte und ungesättigte N-Heterocyclen.

Es können primäre, sekundäre und tertiäre Amine eingesetzt werden; auch die Verwendung von Verbindungen mit mehreren basischen Stickstoffatomen ist möglich. Beispiele dafür sind Imidazole, Polyamine, wie Triethylentetramin oder Isophorondiamin, Polyaminoamide, wie zum Beispiel die Reaktionsprodukte von aliphatische Polyaminen und dimerisierten oder trimerisierten Fettsäuren, aber auch Polyoxyalkylenamine, wie z. B. Jeffamine® (Fa. Texaco).

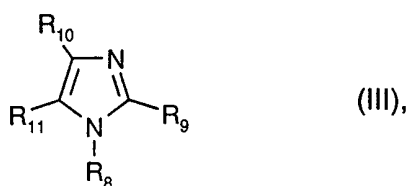
Vorzugsweise wird ein Amin, ein Polyamin oder ein Imidazol eingesetzt.

Natürlich sind auch Gemische von Aminen und Imidazolen geeignet.

Besonders bevorzugte stickstoffhaltige Basen sind die Amine und Imidazole der Formeln I, II oder III



- 10 -



worin R_1 bis R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenylethyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl bedeuten, oder R_2 und R_3 oder R_4 und R_5 oder R_6 und R_7 zusammen Tetramethylen, Pentamethylen, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$ darstellen,

A für C_1 - C_{30} -Alkandiyl steht,

R_8 bis R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten oder R_8 und R_9 oder R_8 und R_{11} oder R_{10} und R_{11} zusammen Tetramethylen, Pentamethylen, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$ darstellen.

Beispiele für Amine der Formel I sind Trimethylamin, Triethylamin, Phenyldimethylamin, Diphenylmethylamin, Triphenylamin, Benzylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyrrolidin, N-Methylpyrrolidin, N-Methylpiperidin und N-Phenylpiperidin.

Geeignete Diamine der Formel II sind beispielsweise 1,2-Diaminoethan und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoethan.

Beispiele für Imidazole der Formel III sind Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Isopropylimidazol, 2-Dodecylimidazol, 2-Heptadecylimidazol und 2-Ethyl-4-methylimidazol.

2-Phenylimidazol, 2-Isopropylimidazol, 2-Dodecylimidazol, 2-Heptadecylimidazol und 2-Ethyl-4-methylimidazol sind ganz besonders bevorzugte stickstoffhaltige Basen.

Die Umsetzung der stickstoffhaltigen Base mit dem Carbonsäuregruppen enthaltenden Mikrogel erfolgt vorzugsweise in Lösung. Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser und Mischungen von Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Aceton. Dabei kann die bei der Herstellung des Mikrogels durch Emulsionspolymerisation anfallende Emulsion oder Suspension direkt eingesetzt werden. Die Reaktionstemperaturen betragen zweckmässig 0 bis 200 °C, vorzugsweise 10 bis 100 °C. Das Mengenverhältnis der Ausgangsprodukte kann dabei in weiten Bereichen variieren.

Zweckmässig werden jedoch solche Mengen von Carbonsäuregruppen enthaltendem Mikrogel und stickstoffhaltiger Base eingesetzt, dass die COOH-Gruppen im Verhältnis zu basischen Stickstoffatomen in äquimolaren Mengen oder im Überschuss vorliegen. Die Anzahl der basischen Stickstoffatome beträgt, bezogen auf die Anzahl der COOH-Gruppen im Mikrogel, vorzugsweise 5 bis 100 mol-%, besonders bevorzugt 30 bis 100 mol-% und insbesondere bevorzugt 60 bis 95 mol-%.

Die Isolierung des Mikrogel-Amin-Salzes als festes Pulver kann mittels Sprühtrocknung oder Lyophilisation erfolgen. Es ist aber auch möglich, die Emulsion/Suspension mit bekannten Methoden (Elektrolytzugabe, Ausfrieren) zu koagulieren und das ausgefallene Produkt durch Filtration als feste Substanz zu isolieren, die gegebenenfalls durch weiteres Pulverisieren in die gewünschte Partikelgrösse überführt werden kann. Ausserdem kann das Produkt gewonnen werden, indem die Emulsion zur Trockne eingedampft wird und der Rückstand mit bekannten Methoden in die gewünschte Form überführt wird.

Für die vorliegende Erfindung werden die Mikrogel-Amin-Salze ausschliesslich in fester Form verwendet. Wie eingangs erwähnt, eignen sich die Mikrogel-Amin-Salze (c) als Härter oder insbesondere als Härtungsbeschleuniger für Epoxidharze (a). Das Mengenverhältnis der Komponenten (a) und (c) kann in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in weiten Bereichen variieren. Das optimale Verhältnis ist u.a. abhängig vom Amintyp und Amingehalt des Mikrogel-Amin-Salzes sowie von der gewünschten Reaktivität der Zusammensetzung und kann vom Fachmann leicht ermittelt werden.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) zu (c) beträgt zweckmässig von 1 zu 2 bis 2000 zu 1, vorzugsweise von 1 zu 1 bis 1000 zu 1, und besonders bevorzugt von 2 zu 1 bis 1000 zu 1, wenn (c) als Beschleuniger verwendet wird.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können gegebenenfalls weitere bekannte Beschleuniger, wie zum Beispiel Imidazole oder Benzyl dimethylamin, enthalten.

Weiterhin können die härtbaren Mischungen Zähigkeitsvermittler ("Toughener") enthalten, wie zum Beispiel Core/Shell-Polymere oder die dem Fachmann als "Rubber Toughener" bekannten Elastomere oder Elastomere enthaltende Pfropfpolymere.

Geeignete Zähigkeitsvermittler sind beispielsweise in der EP-A-449 776 beschrieben.

Für viele Anwendungen werden Zusammensetzungen bevorzugt, die neben den bereits beschriebenen Komponenten (a), (b) und (c) noch Füllstoff (d) enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindungen sind daher auch härtbare Zusammensetzungen enthaltend

- (a) ein Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül,
- (b) ein Polyol als Epoxidharzhärtungsmittel,
- (c) ein Mikrogel-Amin-Addukt als Beschleuniger und
- (d) Füllstoff.

Als Füllstoffe (d) kommen für die härtbaren Mischungen alle bekannten mineralischen und organischen Typen in Frage, wie beispielsweise Metallpulver, Holzmehl, Russ, Glasfasern, Glaspulver, Glaskugeln, Kevlar; Halbmetall- und Metalloxide, wie zum Beispiel SiO_2 (Aerosile, Quarz, Quarzmehl, Quarzgutmehl, Aluminiumoxid, Titandioxid und Zirkoniumoxid; Metallhydroxide, wie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{AlO}(\text{OH})$; Halbmetall- und Metallnitride, wie zum Beispiel Siliziumnitrid, Bornitrid und Aluminiumnitrid; Halbmetall- und Metallcarbide (SiC und Borcarbide); Metallcarbonate (Dolomit, Kreide, CaCO_3); Metallsulfate (Baryt, Gips); Zinksulfid; Gesteinsmehle, wie z.B. von Hydromagnesit und Huntit, und natürliche oder synthetische Mineralien hauptsächlich aus der Silikatreihe, wie zum Beispiel Zeolithe (insbesondere Molekularsiebe), Talkum, Glimmer, Kaolin, Sillit, Wollastonit, Bentonit und andere.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Oberflächengüte können von o.g. Füllstoffen auch mit Additiven, speziell Haftvermittlern, beschichtete Varianten zum Einsatz kommen. Zur Oberflächenbehandlung finden vorzugsweise Silane und Acrylate Verwendung. Eine besonders bevorzugte Variante ist die Silanisierung mit dem epoxidgruppenhaltigen Silan Silquest[®] A-187 (gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilan der Fa. Osi Specialities).

Bevorzugte Füllstoffe für die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind Wollastonit und/oder ein Gemisch aus Quarz und Kaolinit.

Wollastonit ist ein natürlich vorkommendes Calciumsilikat der Formel $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ von nadelförmiger Gestalt, ebenso wie der künstlich hergestellte Wollastonit. Wollastonit ist im Handel erhältlich, beispielsweise unter der Bezeichnung Nyad[®] der Firma Nico.

Vorzugsweise wird in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen Wollastonit mit einer

mittleren Teilchengröße von kleiner als 50 µm, bevorzugt kleiner als 5 µm, und in Mengen von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung bestehend aus den Komponenten (a), (b), (c) und (d), eingesetzt. Quarz/Kaolinit Gemische sind bekannt und können durch einfaches Mischen von gemahlenem Quarz mit Kaolinit hergestellt werden. Kaolinit, ein Hauptbestandteil des Kaolins, ist im Handel als mikrokristallines Aluminiumsilikat erhältlich.

Vorzugsweise werden in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen Quarz/Kaolinit-Gemische mit einer mittleren Teilchengröße kleiner als 50 µm, bevorzugt kleiner als 5 µm, einem Gewichtsverhältnis von Quarz zu Kaolinit von 5 zu 95 bis 95 zu 5, bevorzugt von 20 zu 80 bis 80 zu 20 und in Mengen von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung bestehend aus den Komponenten (a), (b), (c) und (d), eingesetzt.

Die Mengen an Füllstoffen lässt sich je nach Anwendung in weiten Bereichen variieren und beträgt 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt Mischung der Komponenten (a), (b), (c) und (d).

Neben den oben erwähnten Füllstoffen können die härtbaren Gemische weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Lösemittel, Reaktivverdünner, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Thixotropiemittel, Zähigkeitsverbesserer, Entschäumer, Antistatika, Haftungs-, Trenn-, Hydrophobisierungs-, Gleit- und Entformungshilfsmittel.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können nach bekannten Methoden mit Hilfe bekannter Mischaggregate, wie beispielsweise Rührer, Knetter, Walzen oder Trockenmischern, hergestellt werden. Im Falle von festen Epoxidharzen kann die Dispergierung auch in der Schmelze erfolgen. Die Temperatur bei der Dispergierung soll so gewählt werden, dass während des Mischvorgangs keine vorzeitige Härtung eintritt. Die optimalen Härtingsbedingungen sind abhängig vom Mikrogel, von der Art und Menge des der stickstoffhaltigen Base, vom Epoxidharz und von der Dispergierungsform und können vom Fachmann in jedem Fall mit bekannten Methoden bestimmt werden.

Die Komponente (c), die als Feststoff vorliegt, wird mittels bekannter Methoden, wie z.B. durch einfaches Rühren oder durch Rühren unter Zuhilfenahme von Glaskugeln, im

Epoxidharz (a) oder in einer Lösung des Epoxidharzes (a) dispergiert. Dabei wird zweckmässig unterhalb der Temperatur gearbeitet, bei der die Reaktion des Mikrogel-Amin-Salzes mit dem Epoxidharz einsetzt. Vorzugsweise wird bei Temperaturen unterhalb von 60 °C gearbeitet.

Die Komponente (c) kann auch im Härter (b) dispergiert werden.

Die Härtung der erfindungsgemässen Epoxidharzzusammensetzungen zu Formkörpern, Beschichtungen oder dergleichen erfolgt in für die Epoxidharztechnik üblicher Weise, wie sie beispielsweise im "Handbook of Epoxy Resins", 1967, von H. Lee und K. Neville beschrieben wird.

Aufgrund der hohen Latenz der erfindungsgemässen Mikrogel-Amin-Salze weisen die härtbaren Zusammensetzungen eine hohe Lagerstabilität und eine lange Gebrauchsdauer auf, sowie eine hohe Beständigkeit gegenüber starken mechanischen Einwirkungen (Scherbelastung, Druckbelastung). Die im Vergleich zu herkömmlichen Beschleunigern verbesserte Lagerstabilität erlaubt z.B. die Herstellung von 1-Komponenten Epoxidharz/Härter-Systemen oder von solchen Epoxidharzsystemen, die eine verbesserte Lagerstabilität ohne Kühlung aufweisen und/oder bei höheren Temperaturen eine Plastifizierung ohne erheblichen Reaktionsfortschritt erlauben. Solche erfindungsgemässen Zusammensetzungen bleiben z.B. bei Plastifizierungsprozessen länger fliessfähig mit nur geringen Auswirkungen auf die Reaktivität bei der Härtungstemperatur.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen eignen sich prinzipiell in allen Anwendungsgebieten, bei denen Epoxidharze mit Polyolen gehärtet werden, z.B. als Giessharze, Laminierharze, Klebstoffe, Pressmassen, Beschichtungsmassen, Umhüllungssysteme oder als Keramikersatz. Es sind dies beispielsweise: Die Einkapsulierung und Imprägnierung von elektrischen Bauteilen wie z.B. Spulen, Schalter, Relais, Transformatoren, Durchführungen, Printermagnete, Sensoren, Statoren und Rotoren, ferner zur Herstellung von diversen mechanischen Bauteilen, wie z.B. Gehäuse, Scheinwerfern, Kollektoren, Pumpen und Ventileile, Druckgehäuse, Flansche, Schaltstangen und Isolationen.

Gegenstand vorliegender Erfindung sind daher auch die vernetzten Produkte, wie beispielsweise Formstoffe, Beschichtungen oder Verklebungen, erhältlich durch die Härtung einer erfindungsgemässen Zusammensetzung.

Beispiele:

1. Herstellung von Carbonsäuregruppen enthaltenden Mikrogelen

Beispiel 1.1: Mikrogel aus Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und Trimethylolpropantrimethacrylat

Zunächst wird eine Monomermischung aus 17,05 g Methacrylsäure, 42,07 g Methylmethacrylat, 7,51 g Ethylenglykoldimethacrylat und 7,51 g Trimethylolpropantrimethacrylat hergestellt.

In einem Sulfierkolben, der mit Glassankerrührer, Thermometer, Gasanschluss und Dosierungsanschluss ausgerüstet ist, werden 2,25 g Natriumdodecylsulfat und 422,3 g deionisiertes Wasser unter Stickstoff gerührt (ca. 200 U/min) und auf 65°C (Innentemperatur) aufgeheizt. Anschliessend werden 7,4 ml der oben angegebenen Monomermischung und eine Lösung aus 0,033 g Natriumpersulfat in 0,6 ml deionisiertes Wasser zugegeben. Das so erhaltene Gemisch wird auf 65°C aufgeheizt und nach 15 min Rühren bei 65°C wird der Rest der Monomermischung innerhalb von ca. 1 h hinzugegeben. Nach weiteren 75 min Rühren bei 65°C wird eine Lösung aus 0,033 g Natriumpersulfat in 0,6 ml deionisiertes Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 5,5 h bei 65°C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Inhalt des Reaktionsgefässes durch eine Papierfilter filtriert. Die so erhaltene Emulsion hat einen Festkörpergehalt von 14,3% und einen Säuregehalt von 0,408 mol/kg und kann direkt mit einem Amin oder Imidazol zu einem Mikrogel-Amin-Salz umgesetzt werden.

2. Herstellung von Mikrogel-Amin-Salzen

Beispiel 2.1:

Zu 400 g der nach Beispiel 1.1 hergestellten wässrigen Emulsion wird unter Rühren eine Lösung von 17,08 g 2-Ethyl-4-methylimidazol in 44 g Isopropanol zugegeben. Die so erhaltene Emulsion eines Mikrogel-Imidazol-Salzes wird sprühgetrocknet (Inlet-Temperatur:

132°C, Outlet-Temperatur: 85°C). Das Mikrogel-Imidazol-Pulver wird bei 70°C unter Vakuum (20 mbar) währen 8 h weiter getrocknet und weist einen Amingehalt von 1,96 mol/kg und einen Säuregehalt von 2,01 mol/kg auf.

3. Herstellung einer erfindungsgemässen Zusammensetzung und Vergleichsbeispiele

Beispiel 3.1 (Erfindungsbeispiel)

334,40 g eines festen Epoxidkresolnovolakharzes mit einem Epoxidgehalt von 4,3 bis 4,9 mol/kg, 163,20 g eines Kresolnovolaks mit einem Hydroxylgehalt von 8,0 bis 9,0 mol/kg, erhältlich von der Firma Occidental Chem., Belgien, unter der Handelsbezeichnung Durez[®] 33009, 21,92 g Mikrogel-Imidazol-Beschleuniger gemäss Beispiel 2.1; 562,08 g Wollastonit mit einer mittleren Korngröße kleiner als 4,5 μm , erhältlich von der Firma Nyco, USA, unter der Handelsbezeichnung Nyad[®] 1250; 488,00 g eines Quarz/Kaolinit-Gemisches mit einer mittleren Korngröße von 1,8 μm , erhältlich von der Firma Hoffmann & Söhne, Deutschland, unter der Handelsbezeichnung Aktisil[®] EM; 6,40 g Russ (Elftex 460); 12,80 g OP Wachs 125 U der Firma Hoechst und 9,60 g Calciumstearat werden in einer Kugelmühle vermahlen, anschließend auf einem Kalander (Schwabenthan) bei einer Temperatur von 100 bis 110°C kompondiert und zu einem Granulat vermahlen.

Zur Bestimmung der Viskosität bzw. Härtezeit unter Prozessbedingungen werden 34 g Granulat in einem Messknetter (Typ Brabender Plasticorder GU 1315/2) bei einer Schaufeldrehzahl von 30 rpm geprüft. Der sogenannte B-Wert (Drehmoment in Nm) dient hierbei als Mass für die Viskosität, der AD-Wert als Mass für die Härtezeit (Zeit von der Einfüllung der Probe bis zur Härtung in sec).

Das Granulat ergibt folgende Werte:

	120°C	160°C
B-Wert	3,5 Nm	0,6 Nm
AD-Wert	876 sec	127 sec

Das Verhaltnis zwischen den AD-Werten bei 120°C und 160°C ist 6,9 und weist damit eine gute Latenz nach.

Vom Granulat werden auf verchromten Werkzeugen ISO-Stäbe (80 x 10 x 4 mm) innerhalb von 4 min bei 170°C und Tg-Plättchen (60 x 10 x 1mm) innerhalb von 3 min bei 170°C hergestellt.

An den erhaltenen Formkörpern wurden folgende Eigenschaften gemessen:

Biegefestigkeit (ISO 178/93)	95,9 MPa
E-Modul (ISO 178/93)	13087 MPa
Schlagzähigkeit (ISO 179-1eU/93)	5,4 KJ/m ²
Glasumwandlungstemperatur (ISO 6721/94)	214°C

Beispiel 3.2 (Vergleichsbeispiel)

Zum Vergleich zu Beispiel 3.1 wird ein Standardsystem hergestellt, dadurch gekennzeichnet das 2-Ethylimidazol als Beschleuniger anstelle des Mikrogel-Imidazol-Beschleunigers in Beispiel 3.1 verwendet wird. Ansonsten weist das Beispiel die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 3.1 auf. Das analog zu Beispiel 3.1 hergestellte Granulat weist ein AD-Werteverhältnis von 3,4 auf.

Beispiel 3.3 (Vergleichsbeispiel; Verwendung eines Anhydridhärters)

541,5 g eines festen Bisphenol A Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 1,68 bis 1,75 Äquivalenten/kg, 1088,3 g eines festen Bisphenol A Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 1,33 bis 1,40 Äquivalenten/kg, 285,0 g eines Anhydridhärters; 102,0 g Mikrogel-Imidazol-Beschleuniger gemäss Beispiel 1.2, 5378,3 g Quarz mit einer mittleren Korngröße kleiner als 7,0 µm, erhältlich von der Firma Sihelco, unter der Handelsbezeichnung B300, 30,0 g Russ (Elftex 460) und 75,0 g OP Wachs 125 U der Firma Hoechst werden in einer Kugelmühle vermahlen, anschließend auf einem Knetter (Werner und Pfleiderer) bei einer Temperatur von bis 90°C compoundiert und zu einem Granulat vermahlen.

Zur Bestimmung der Viskosität bzw. Härtezeit unter Prozessbedingungen werden 34 g Granulat in einem Messknetter (Typ Brabender Plasticorder GU 1315/2) bei einer Schaufeldrehzahl von 30 rpm geprüft. Der sogenannte B-Wert dient hierbei als Mass für die Viskosität, der AD-Wert als Mass für die Härtezeit (Zeit von der Einfüllung der Probe bis zur Härtung in sec).

Das Granulat ergibt folgende Werte:

	120°C	160°C
B-Wert	1,3 Nm	0,3 Nm
AD-Wert	638 sec	116 sec

Das Verhältnis zwischen den AD-Werten bei 120°C und 160°C ist 5,5 und weist damit eine gute Latenz nach.

Beispiel 3.4 (Vergleichsbeispiel)

Zum Vergleich zu Beispiel 3.3 wird ein Standardsystem hergestellt, dadurch gekennzeichnet das 2-Ethylimidazol als Beschleuniger anstelle des Mikrogel-Imidazol-Beschleunigers in Beispiel 3.3 verwendet wird. Ansonsten weist das Beispiel die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 3.3 auf. Das analog zu Beispiel 3.3 hergestellte Granulat weist ein AD-Werteverhältnis von 4,5 auf.

Eine Übersicht der Zusammensetzungen und der jeweils ermittelten AD-Verhältnisse der Versuche 3.1 bis 3.4 zeigt die nachfolgende Tabelle:

Versuch	3.1	3.2	3.3	3.4
Harz	Epoxidkresolnovolak	Epoxidkresolnovolak	DGEBA	DGEBA
Härter	Kresolnovolak	Kresolnovolak	Anhydrid	Anhydrid
Beschleuniger	Mikrogel	Imidazol	Mikrogel	Imidazol
AD-Verhältnis	6.9	3.4	5.5	4.5

Ein latentes Aushärtungsverhalten ist bei hochfunktionellen Systemen (Versuche 3.1 und 3.2, "Novolaksysteme") bestehend aus Epoxidnovolaken und Novolakhärtern grundsätzlich schwieriger einzustellen, als dies bei vergleichsweise weniger funktionellen Systemen (Versuche 3.3 und 3.4, "Anhydridsysteme") der Fall ist. Ursache dafür ist, dass bei hochfunktionellen Systemen eine signifikante Vernetzung bereits bei einem geringem Reaktionsfortschritt eintritt. Bei den Anhydridsystemen werden hingegen zunächst nur lineare Strukturen gebildet. Das dokumentiert sich bei den gemessenen AD-Verhältnissen als Mass für die Latenz dadurch, dass das AD-Verhältnis von 4.5 auf 3.4 sinkt (siehe Versuche 3.4 und 3.2). Die Tabelle zeigt weiterhin, dass bei einem Anhydridsystem ein verbessertes Latenzverhalten erzielt werden kann, indem ein Imidazol durch das erfindungsgemässe Mikrogel ersetzt wird. Das AD-Verhältnis verbessert sich hierbei von 4.5 auf 5.5. Überraschenderweise zeigt nun das erfindungsgemässe Novolak/Mikrogel System (Versuch 3.1) ein deutlich latenteres Verhalten als erwartet. Für den Fachmann, der aus anwendungstechnischen Gründen ein weniger latentes System verwenden möchte, ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, dass erfindungsgemässe System durch Hereinnahme von Komponenten, wie sie beispielsweise in den obigen Vergleichsbeispielen verwendet wurden, entsprechend den gewünschten Eigenschaften, herzustellen.

Anwendungsbeispiele

4.1 Herstellung von Bauteilen durch das Spritzgussverfahren am Beispiel von Scheinwerferreflektoren.

Die nach obigen Versuchen 3.1 (erfindungsgemäss) und 3.2 hergestellten Granulate werden im Plastifizierzylinder einer Spritzgussmaschine bei erhöhter Temperatur plastifiziert, wobei die Temperaturen für die Zone 1 und 2 jeweils 75°C und für die Zone 3 90°C betragen.

Unter diesen Bedingungen muss bei Verwendung des nach 3.2 hergestellten Systems bei Zyklusunterbrechungen von mehr als 60 Sekunden bereits ein Leerfahren der Plastifiziereinheit der Spritzgussanlage mit anschliessendem Neuanfahren erfolgen. Bei Verwendung des erfindungsgemässen Systems kann auch nach Unterbrüchen von bis zu 5 Minuten ohne Reinigungsschritt weiterproduziert werden.

Bei der Herstellung von Scheinwerferreflektoren im Spritzgussverfahren können Überspritzungen und Entformungsrückstände insbesondere auf der stark strukturierten Reflektorrückwand immer wieder ein gesondertes Ausblasen oder Reinigen der Form erforderlich machen. Diese Schwankungen zwischen den Schüssen können von einem latenten Material, wie in Versuch 3.1 beschrieben, besser toleriert werden, da im Plastifizierzylinder nur ein geringer Reaktionsfortschritt stattfindet. Somit kann ein stabilerer Prozess mit weniger Abfall gefahren werden.

4.2 Imprägnierende Formmasse am Beispiel der Imprägnierung von Spulen

a) Herstellung der Imprägnierungsmasse

464,8 g Wollastonit mit einer mittleren Korngröße kleiner als 2 µm (mesh grade 200, erhältlich von der Firma Nyco, USA, unter der Handelsbezeichnung Nyad[®] 200) und 2,3 g Silanhaftvermittler Silan Silquest[®] A-187 30 Minuten lang mit einer Kugelmühle vermahlen.

Anschliessend werden die Komponenten

151,4 g eines festen Epoxidkresolnovolakarzes mit einem Epoxidgehalt von 4,3 bis 4,6 mol/kg, 98,5 g eines festen Bisphenol A Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 2,15 bis 2,22 mol/kg, 109,1 g eines Kresolnovolaks mit einem Hydroxylgehalt von 8,0 bis 9,0 mol/kg, erhältlich von der Firma Occidental Chem., Belgien, unter der Handelsbezeichnung Durez[®] 33009, 6,7 g Mikrogel-Imidazol-Beschleuniger gemäss Beispiel 2.1, 0,2 g Russ (Elftex 460) und 17,0 g OP[®] Wachs 125 U der Firma Hoechst hinzugegeben und 3 Stunden lang in der Kugelmühle vermahlen.

Schliesslich werden

150 g gemahlene Glasfasern (mittlere Länge = 225 µm, mittlerer Durchmesser = 15 - 16 µm,

erhältlich unter der Handelsbezeichnung Milled Glas[®] von der Firma Owens Corning, und die Gesamtzusammensetzung nochmals 30 Minuten lang vermahlen. Die so erhaltenen Pulver werden anschliessend auf einem Kalandar (Schwabenthan) bei einer Temperatur von 80 °C kompondiert und zu einem Granulat verarbeitet.

b) Imprägnierung, Bestimmung der Imprägnierungstiefe, Beurteilung der Imprägniergüte

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung des Presswerkzeugs, mit dem die Testspulen in den nachfolgenden Beispielen imprägniert werden. Fig. 2 zeigt einen Längsschnitt durch den in den Beispielen verwendete Spulenkörper und dessen Abmessungen.

Die Imprägnierung der Testspule erfolgt in allen Beispielen nach dem Prinzip der Spritzpressung (Transferpressen), wobei die in Fig. 1 schematisch dargestellte Testapparatur zur Anwendung kommt. Diese enthält zwei voneinander trennbare Teile (1) und (6). Das erste Teil (1) weist einen Spritzraum (2) zur Aufnahme einer Tablette (11), bestehend aus der erfindungsgemässen Imprägnierzusammensetzung, den Transferkolben (3), die Kavität (4) und eine Bohrung (5) zur Aufnahme eines Temperaturfühlers auf. Das zweite Teil (6) enthält einen Kern (7) zur Halterung der zu imprägnierenden Spule (10), eine Vorrichtung (8) zum Entfernen der fertig imprägnierten Spule vom Kern (7) sowie einen Anschluss (9) zur Evakuierung der Kavität (4). Eine auf ca. 110°C vorgewärmte Spule (10) mit den in Fig. 2 angegebenen Abmessungen, die in allen Kammern eine Wicklung aus Kupferdraht eines Durchmessers von 94 µm mit einer Wicklungsdichte von ca. 100 Windungen pro mm² aufweist, wobei die Wicklungsdicke von der obersten Kammer zur untersten Kammer von ca. 3,5 auf ca. 5,5 mm ansteigt, wird in die Kavität (4) des auf 180°C aufgeheizten Imprägnierwerkzeugs (1,6) eingebracht. Die granulatförmige Imprägnierzusammensetzung wird kalt zu einer Tablette verpresst und anschliessend mit Hilfe eines Hochfrequenzvorbewärmgerätes auf ca. 70°C erwärmt. Die so vorgewärmte Tablette (11) wird in den Spritzraum (2) eingebracht und es wird ein Vakuum von ca. 30 mbar an der Kavität angelegt. Danach wird die Imprägniermasse mit Hilfe des Kolbens (3) während eines Zeitraums von ca. 15 s in die Kavität (4) transferiert (Spritzdruck zwischen 80 und 150 bar). Die anschliessende Härtingszeit beträgt 5 min. Danach wird die umhüllte und imprägnierte Spule entformt. Die entnommene Spule wird in Längsrichtung zersägt und poliert. Mit Hilfe eines Mikroskops wird die jeweils erreichte Imprägniertiefe vermessen und die Imprägniergüte optisch beurteilt. Die Imprägnierung gilt hierbei als "gut", wenn mehr als 95

Prozent des Raumes zwischen den Drahtwindungen einer Wicklung mit der Imprägniermasse gefüllt sind.

Gemäss der beschriebenen Vorschrift wird 500 Gramm einer Imprägnierungsmasse obiger Zusammensetzung hergestellt und untersucht. Die Imprägnierungsmasse zeigt die folgenden Eigenschaften:

Eigenschaft	
Imprägnierungstiefe [mm]	4,0
Imprägnierungsgüte	gut
Shore-D Härteaufbau bis 70	3 min

Mit der erfindungsgemässen Formulierung kann demnach eine ausgedehnte Imprägniertiefe von 4 mm unter Erhalt einer guten Imprägniergüte erreicht werden. Eine für das Entformen der Spule notwendige Shore D - Härte von 70 wird bereits nach 3 min erreicht. Eine Senkung von Produktionskosten kann durch derart schnell härtende Formmassen erreicht werden.

4.3 Mehrstufiger Aufbau einer Stabzündspule

Die Industrie verlangt zunehmend kleinere Durchmesser bei der Herstellung von Stabzündspulen. Damit wird das Umhüllen und Imprägnieren insbesondere der inneren Spule in einem sogenannten "One-Shot"-Verfahren immer schwieriger. Dies gilt insbesondere, da die Vermeidung von Lufteinschlüssen und eine gleichmässige Verteilung der Formmasse zwingende Bedingung sind.

Durch die in Abschnitt 4.2 beschriebenen guten Imprägniereigenschaften der erfindungsgemässen Formmassen ist es möglich, Stabzündspulen mehrstufig aufzubauen. Zunächst kann der Metallkern einer Spule mit der Formmasse so umhüllt werden, dass die Aussenkontur einen Spulenkörper für die innenliegende Wicklung einer Stabzündspule bildet (siehe Fig. 3; Formmasse entspricht der schwarzen Zone).

Nach Aufbringen der Drahtwicklung kann diese in einem zweiten Schritt imprägnierend umhüllt werden. Bei dem inneren Spulenkörper kann es sich sowohl um die primäre als auch um die sekundäre Wicklung handeln, wie es in der unteren bzw. oberen Hälfte der Zeichnung angedeutet ist. Die äussere Kontur des Formkörpers bildet den Spulenkörper für die zweite, entsprechend komplementäre Wicklung. (siehe Fig. 4; Formmasse entspricht der schwarzen Zone)

In einem dritten Schritt kann nun auch die äussere Wicklung imprägniert und umhüllt werden. Die äussere Form ist identisch mit der Aussenkontur der Stabzündspule, vorausgesetzt, dass nicht weitere Aufbauten z.B. zur elektrischen Abschirmung vorgesehen sind (siehe Fig. 5; Formmasse entspricht der schraffierten Zone).

Die Industrie verlangt zunehmend kleinere Durchmesser bei der Herstellung von Stabspulen. Damit wird das Umhüllen und Imprägnieren insbesondere der inneren Spule in einem sogenannten "One-Shot"-Verfahren immer schwieriger. Dies gilt insbesondere, da die Vermeidung von Lufteinschlüssen und eine gleichmässige Verteilung der Formmasse zwingende Bedingung sind.

Ein mehrstufiges Verfahren hat nun zum einen den Vorteil, dass sich sehr kleine Abstände zwischen innerer und äusserer Spule bei hoher Designfreiheit zum Beispiel beim Drahtdurchmesser oder bei der Art und Lage der Wicklungen realisieren lassen. Zum anderen können die heute üblichen thermoplastischen Spulenkörper durch die erfindungsgemässe Formmasse ersetzt werden, was eine Reduzierung der dielektrischen Übergänge und damit potentieller Teilentladungen bewirkt.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend
 - (a) ein Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül,
 - (b) ein Polyol als Epoxidharzhärtungsmittel und
 - (c) ein festes Reaktionsprodukt aus einem Carbonsäuregruppen enthaltenden Mikrogel und einer stickstoffhaltigen Base (Mikrogel-Amin-Addukt) als Beschleuniger.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Epoxidharz (a) ein aromatisches Epoxidharz.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Epoxidharz (a) einen Bisphenoldiglycidylether oder einen Epoxynovolak.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Epoxidharz (a) einen Epoxyphenol- oder einen Epoxykresolnovolak.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Epoxidharzhärtungsmittel (b) einen Kresolnovolak.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als festes Mikrogel-Amin-Addukt (c) ein Copolymer aus mindestens einer ungesättigten Carbonsäure und mindestens einem multifunktionellen Vernetzer.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als zusätzliche Komponente (d) einen Füllstoff.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als zusätzliche Komponente (d) 1 bis 80 Gew.-% Füllstoff, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung bestehend aus den Komponenten (a), (b), (c) und (d).
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (d) 1 bis 80 Gew.-% Wollastonit, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung bestehend aus den Komponenten (a), (b), (c) und (d), mit einer mittleren Teilchengröße kleiner als 50 µm.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als zusätzliche Komponente (d) 25 bis 40 Gew.-% Wollastonit, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung bestehend aus den Komponenten (a), (b), (c) und (d), mit einer mittleren Teilchengrösse kleiner als 5 μm .

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als zusätzliche Komponente (d) 1 bis 80 Gew.-% Quarz/Kaolinit-Gemisch bezogen auf die Gesamtzusammensetzung bestehend aus den Komponenten (a), (b), (c) und (d), mit einer mittleren Teilchengrösse kleiner als 50 μm und einem Gewichtsverhältnis Quarz zu Kaolinit von 5 zu 95 bis 95 zu 5.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als zusätzliche Komponente (d) 25 bis 40 Gew.-% Quarz/Kaolinit-Gemisch mit einer mittleren Teilchengrösse kleiner als 5 μm und einem Gewichtsverhältnis Quarz zu Kaolinit von 20 zu 80 bis 80 zu 20.

13. Vernetzte Produkte, dadurch erhältlich, dass eine Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 gehärtet wird.

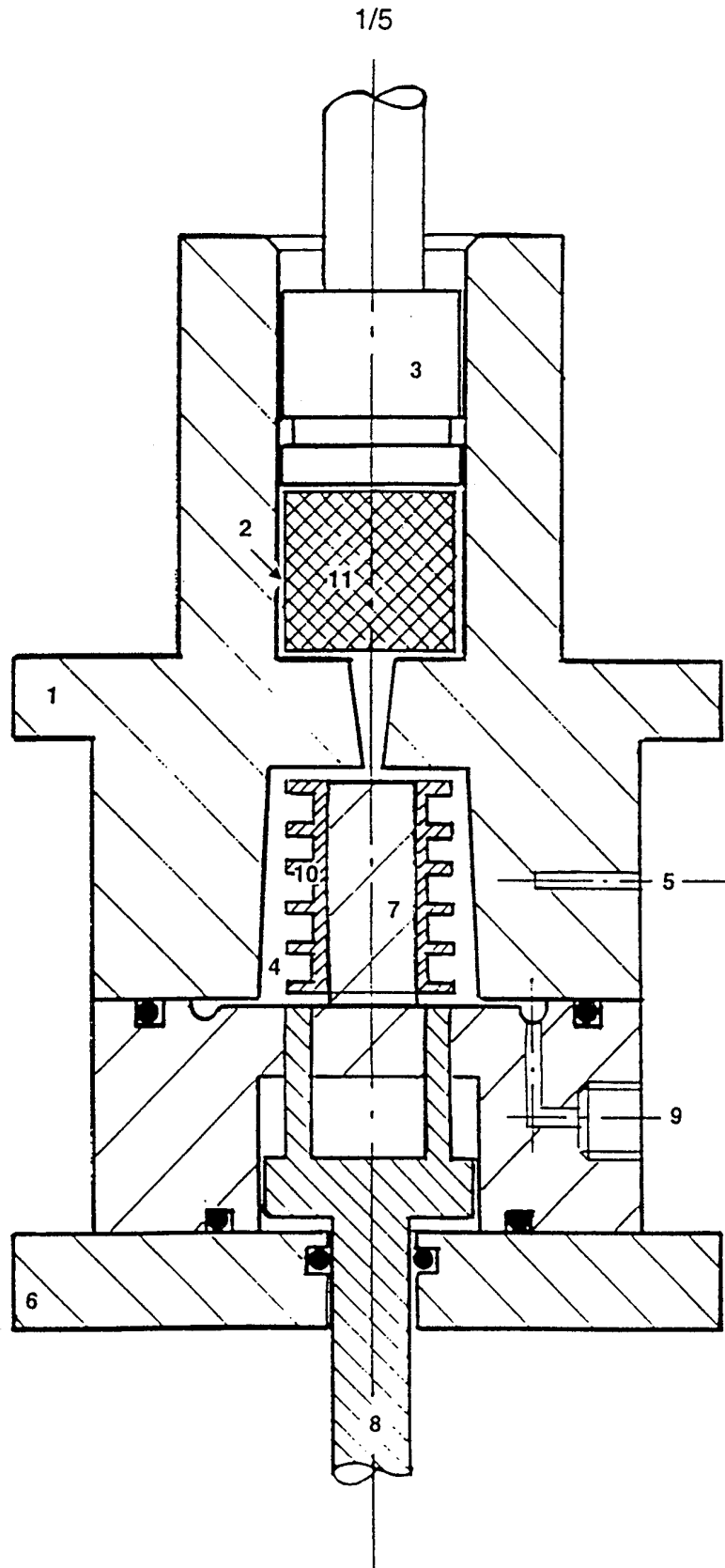


Fig. 1

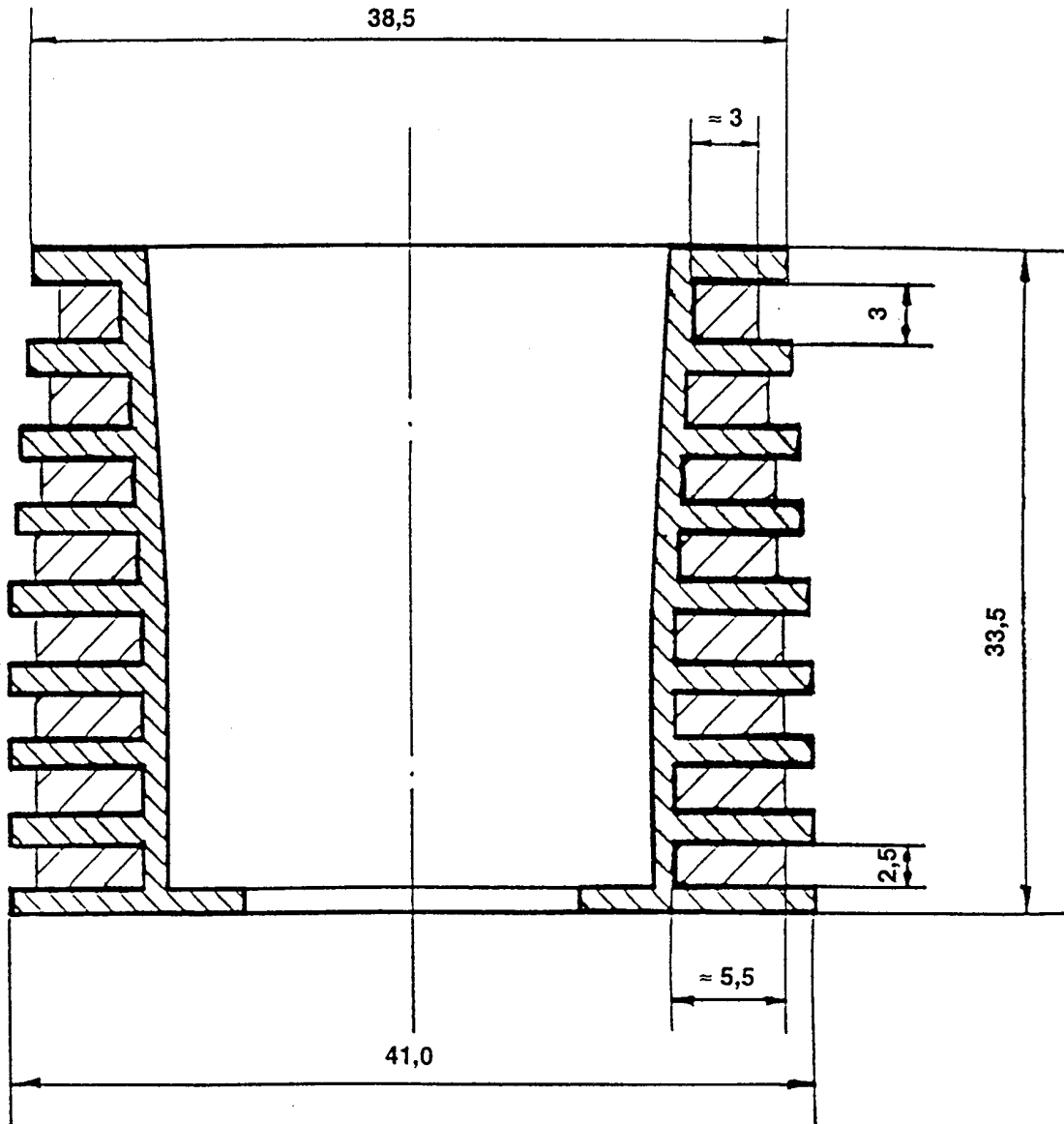


Fig. 2

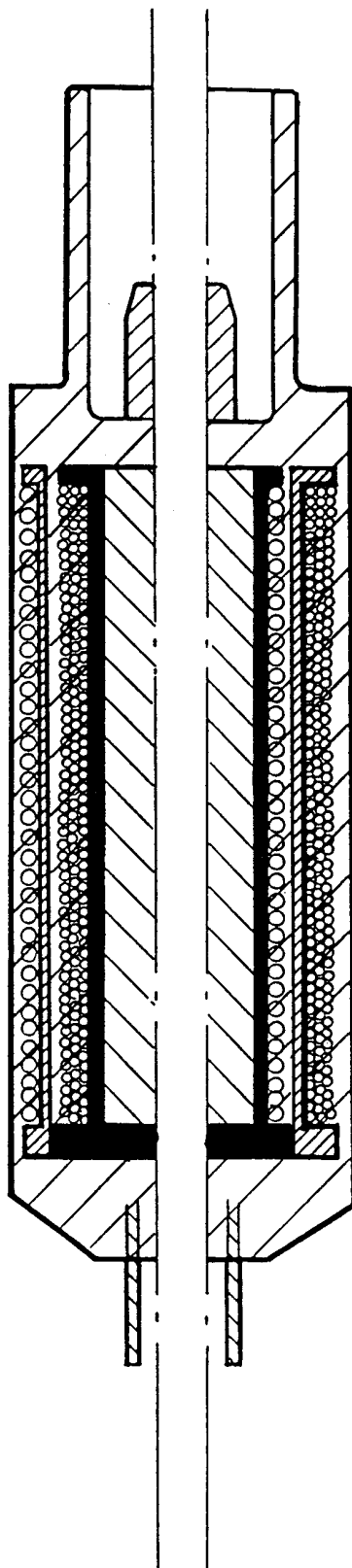


Fig. 3

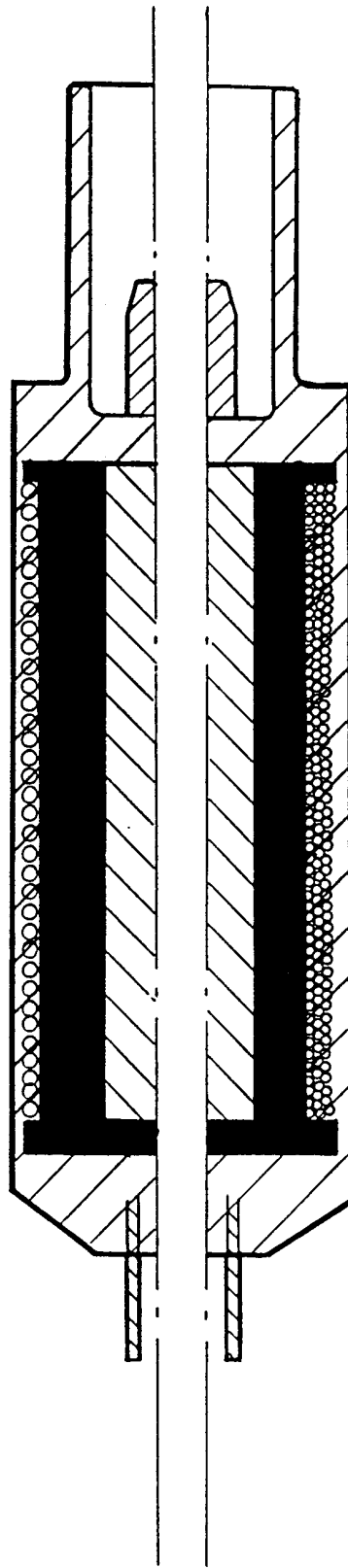


Fig. 4

5/5

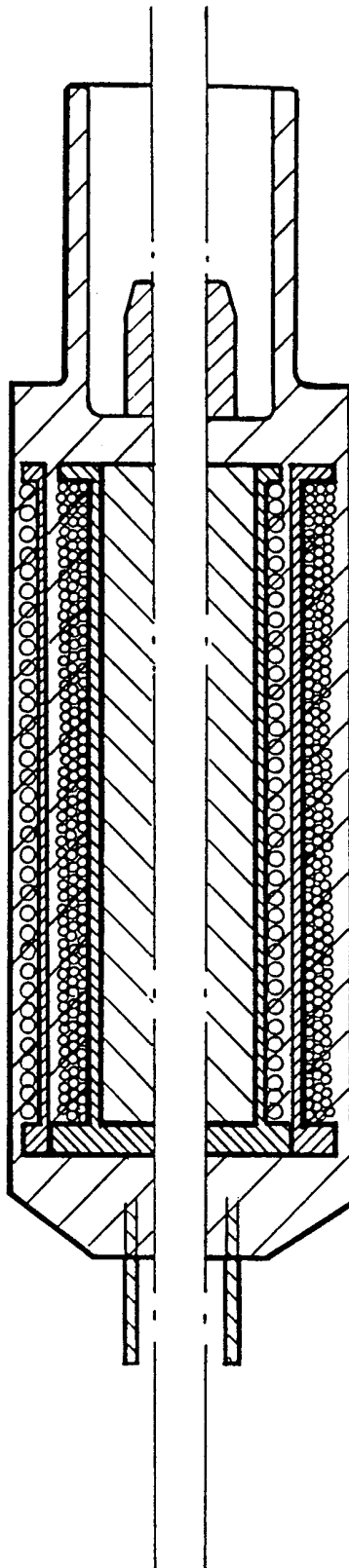


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/01956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G59/62 C08G59/68

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 7 C08G 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)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 249 200 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 16 December 1987 (1987-12-16) page 8, line 1 -page 22, line 14; claims 1,4-7,9	1
A	EP 0 114 478 A (CELANESE) 1 August 1984 (1984-08-01) page 7, line 10 -page 10, line 17 page 20, line 17 -page 25, line 33; claims 1,10,13-15	1
A	EP 0 105 488 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 18 April 1984 (1984-04-18) page 1, line 26 -page 2, line 20; claims 1,7,9	1
	-/--	

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

14 July 2000

Date of mailing of the international search report

26/07/2000

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

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/01956

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 816 393 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING) 7 January 1998 (1998-01-07) cited in the application the whole document ----	1-3,6
A	EP 0 633 286 A (CIBA-GEIGY) 11 January 1995 (1995-01-11) cited in the application page 2, line 11 -page 5, line 11 -----	1-3,7-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01956

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 249200	A	16-12-1987	JP 63152672 A	25-06-1988
EP 114478	A	01-08-1984	AU 563372 B	09-07-1987
			AU 2155783 A	21-06-1984
			CA 1223395 A	23-06-1987
			DE 3371346 D	11-06-1987
			JP 59117502 A	06-07-1984
			US 4539348 A	03-09-1985
			US 4560714 A	24-12-1985
			US 4567246 A	28-01-1986
			US 4546014 A	08-10-1985
EP 105488	A	18-04-1984	AU 566647 B	29-10-1987
			AU 1974183 A	05-04-1984
			JP 1445497 C	30-06-1988
			JP 59081329 A	11-05-1984
			JP 62054338 B	14-11-1987
			MX 168518 B	27-05-1993
			NO 833537 A, B,	02-04-1984
			US 4532274 A	30-07-1985
EP 816393	A	07-01-1998	CA 2209338 A	02-01-1998
			JP 10067819 A	10-03-1998
			US 5994475 A	30-11-1999
EP 633286	A	11-01-1995	US 5705541 A	06-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01956

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G59/62 C08G59/68

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G 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)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 249 200 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 16. Dezember 1987 (1987-12-16) Seite 8, Zeile 1 -Seite 22, Zeile 14; Ansprüche 1,4-7,9	1
A	EP 0 114 478 A (CELANESE) 1. August 1984 (1984-08-01) Seite 7, Zeile 10 -Seite 10, Zeile 17 Seite 20, Zeile 17 -Seite 25, Zeile 33; Ansprüche 1,10,13-15	1
A	EP 0 105 488 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 18. April 1984 (1984-04-18) Seite 1, Zeile 26 -Seite 2, Zeile 20; Ansprüche 1,7,9	1

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 erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen 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

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01956

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 816 393 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING) 7. Januar 1998 (1998-01-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-3,6
A	EP 0 633 286 A (CIBA-GEIGY) 11. Januar 1995 (1995-01-11) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 11 -Seite 5, Zeile 11 -----	1-3,7-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/01956

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 249200	A	16-12-1987	JP	63152672 A	25-06-1988
EP 114478	A	01-08-1984	AU	563372 B	09-07-1987
			AU	2155783 A	21-06-1984
			CA	1223395 A	23-06-1987
			DE	3371346 D	11-06-1987
			JP	59117502 A	06-07-1984
			US	4539348 A	03-09-1985
			US	4560714 A	24-12-1985
			US	4567246 A	28-01-1986
			US	4546014 A	08-10-1985
EP 105488	A	18-04-1984	AU	566647 B	29-10-1987
			AU	1974183 A	05-04-1984
			JP	1445497 C	30-06-1988
			JP	59081329 A	11-05-1984
			JP	62054338 B	14-11-1987
			MX	168518 B	27-05-1993
			NO	833537 A, B,	02-04-1984
			US	4532274 A	30-07-1985
EP 816393	A	07-01-1998	CA	2209338 A	02-01-1998
			JP	10067819 A	10-03-1998
			US	5994475 A	30-11-1999
EP 633286	A	11-01-1995	US	5705541 A	06-01-1998