

(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
20. September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/68741 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 73/06 (74) Anwälte: OLGEMÖLLER, Luitgard usw.; Leonhard Olgemöller Fricke, Postfach 10 09 57, 80083 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02622
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. März 2001 (08.03.2001) (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 12 359.7 14. März 2000 (14.03.2000) DE (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BAUER, Jörg [DE/DE]; Wendenstrasse 40, 15754 Senzig (DE). BAUER, Monika [DE/DE]; Wendenstrasse 40, 15754 Senzig (DE). UHLIG, Christoph [DE/DE]; Mühlbergstrasse 15, 12487 Berlin (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** QUICK-SETTING MIXTURES AND KITS WITH POLYFUNCTIONAL CYANATES AND AMINES, THE THERMOSETS PRODUCED THEREFROM AND METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung:** SCHNELL HÄRTBARE MISCHUNGEN UND KITS AUS POLYFUNKTIONELLEN CYANATEN UND AMINEN, DARAUS HERSTELLBARE DUROMERE UND HERSTELLUNGSVERFAHREN HIERFÜR

(57) **Abstract:** The invention relates to a rapidly hardening system for the production of triazine group containing, amino-modified thermosets, with at least one poly-functional organic monomer, or pre-polymerised cyanate, at least one primary or secondary amine and, optionally, additional additives. The amount of amine is chosen such that the mole ratio of cyanate to amino groups is 95:5 to 50:50. The invention is characterised in that the amine exists in a form with reduced or blocked reactivity, which can be reactivated without reaction with a chemical co-reactant. The invention further relates to amino-modified triazine group containing thermosets and methods for the production thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung beschreibt ein schnell härtendes System zur Herstellung von triazingruppenhaltigen, amin-modifizierten Duromeren mit mindestens einem polyfunktionellen organischen monomeren oder prepolymerisierten Cyanat und mindestens einem primären oder sekundären Amin, wobei die Menge an Amin so gewählt ist, dass das Molverhältnis von Cyanat zu Amingruppen 95:5 bis 50:50 beträgt, und ggf. weiteren Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin in einer reaktivitätsblockierten oder -geminderten Form vorliegt, die ohne Umsetzung mit einem chemischen Reaktionspartner reaktiviert werden kann. Weiterhin betrifft sie aminomodifizierte, triazingruppenhaltige Duromere sowie ein Herstellungsverfahren hierfür.



WO 01/68741 A1

Schnell härtbare Mischungen und Kits aus polyfunktionellen Cyanaten und Aminen, daraus herstellbare Duromere und Herstellungsverfahren hierfür

5 Die Erfindung betrifft schnellhärtende Polymere aus Polycyanaten und Polycyanat/Epoxid-Kombinationen mit aminischen Härtern. Diese Polymere sind vielseitig einsetzbar, insbesondere als Laminierharze, Klebstoffe, Gießharze, Underfiller, Verkappungsmassen, Beschichtungsmittel. Sie besitzen eine hohe
10 Thermostabilität, sind flammwidrig, und ihre Verarbeitungszeit und -temperatur ist in weiten Bereichen einstellbar.

Duromere aus Polycyanaten (polyfunktionelle Cyansäureester der allgemeinen Formel $R(OCN)_n$) finden zunehmend breite Anwendung
15 insbesondere als Laminierharze und Klebstoffe im Hi-Tech-Bereich (einen Überblick findet man z.B. in "*Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*", I. Hamerton (ed.), Chapman & Hall, Glasgow, 1994). Sie zeichnen sich insbesondere durch hohe Glas-temperaturen, hohe Zersetzungstemperaturen,
20 Schwerentflammbarkeit bereits ohne Zusatz flammwidriger Zusatzstoffe, hohe Zähigkeit im Vergleich zu anderen Hoch-Tg-Duromeren, geringe dielektrische Verluste, gute Adhäsion zu verschiedenen Substratmaterialien, hohe Chemikalienbeständigkeit und ein geringes Korrosionspotential aus.

25 Die Härtungsreaktion der Polycyanate (Polycyclotrimerisierung zu Polycyanuraten) verläuft für sehr reine Monomere relativ langsam. Verunreinigungen aus der Monomersynthese, z.B. restliche Phenole oder Wasser, katalysieren die
30 Härtungsreaktion, jedoch auf undefinierte und unkontrollierbare Weise. Aus diesem Grund werden sehr saubere Monomere eingesetzt, von denen einige kommerziell verfügbar sind, wie z. B. AroCy B-10 auf Basis von Bisphenol A von der Firma Lonza AG, Schweiz. Zur Beschleunigung der Härtungsreaktion und damit zur Erzielung
35 effektiver Verarbeitungsmethoden von Polycyanaten werden verschiedene Katalysatoren eingesetzt. Hierbei haben sich

insbesondere Metall-acetylacetonate, Zinksalze, verschiedene metallorganische Verbindungen sowie Phenole und Verbindungen mit NH-Gruppen bewährt.

5 Wie bereits seit den sechziger Jahren bekannt ist, reagieren primäre und sekundäre Amine glatt mit Cyanaten (siehe z. B. Grigat, E. et al., Angew. Chem. 79, 219 (1967)). Es wurde deshalb auch versucht, Amine als Katalysator der Cyclootrimerisation der Cyanate einzusetzen. Dabei zeigte sich
10 jedoch, daß insbesondere bei Verwendung aliphatischer Amine, z.B. der üblichen Epoxidharzhärter, die Reaktivität der Mischung zu hoch ist und das Processing nicht beherrscht wird. So geliert z. B. das bei Raumtemperatur flüssige Dicyanat AroCy® L-10 (Lonza AG) bereits beim Einmischen geringer Mengen Diaminohexan
15 schlagartig. Demgegenüber gelang durch Einsatz fester Aminpulver in Kombination mit anderen festen Katalysatoren (0.1-1.5 wt.-%) die Formulierung eines Cyanat/Epoxy-Systems für einen Einsatz als Underfiller (US 5,855,821), wobei das Amin erst bei erhöhter Härtungstemperatur seine katalytische Wirksamkeit entfaltet.

20 Werden molare Anteile eines Amins größer 10 mol% bezogen auf die Cyanatgruppen eingesetzt, kann nicht mehr von einer rein katalytischen Wirkung ausgegangen werden. Es tritt vielmehr eine Coreaktion zwischen Cyanat und Amin ein, wodurch der Anteil der
25 aus den Cyanaten allein gebildeten Cyanuratstrukturen im Reaktionsprodukt drastisch sinkt. Diese Reaktion wurde bereits bei der Herstellung von härtbaren Polyaddukten angewendet (z. B. DE 1 220 132). Dabei wurden Lösungen von Amin und Cyanat gemischt, das entstandene Polyaddukt als Substanz abgetrennt und
30 diese Masse bei erhöhter Temperatur gehärtet. Bei Verwendung bifunktioneller Ausgangsstoffe erhielt man dabei lineare, über Isoharnstoffethergruppen verknüpfte Produkte. Bei Verwendung oder Mitverwendung von tri- und mehrfunktionellen Aminen und/oder tri- und mehrfunktionellen Cyanaten sollten
35 entsprechende vernetzte Kunststoffe entstehen.

Vorgebildete Cyanat-Amin-Polyaddukte eignen sich auch zur Herstellung thermostabiler Duromere, wenn sie mit anderen Reaktivharzen, z.B. Maleimiden (US 4,499,245, US 4,370,467), Cyclopentadienen (US 4,469,859), Polyhydantoinen (US 4,410,666),
5 Polyisocyanaten (US 4,369,302), Epoxies (US 4,393,195, EP 0,369,527) und anderen gemischt werden.

Da die Anwesenheit einer größeren Menge von Amin in einer Cyanat-Amin-Mischung zwangsläufig zu einer unkontrollierten
10 Bildung von offenkettigen oder vernetzen Polycyanaten führen sollte, scheint die Copolymerisation einer größeren Menge einesamins mit einem polyfunktionellen Cyanat mit dem Ziel der Herstellung von modifizierten Polycyanuraten nicht möglich zu sein.

15

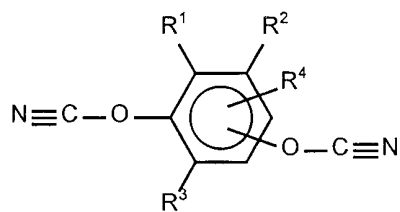
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Harzsystemen aus polyfunktionellen Cyanaten oder Cyanat-Epoxid-Gemischen und Aminen, die sich zu duromeren Polycyanat-Copolymeren mit einem hohen Anteil an Triazinstrukturen umsetzen
20 lassen, sowie die Bereitstellung der so erhältlichen Duromere. Aufgabe der Erfindung ist weiterhin die Bereitstellung von Harzsystemen, aus denen die genannten Polycyanat-Duromere mit schnellen Härtingszeiten und hoher Reproduzierbarkeit erhalten werden können.

25

Es wurde nun gefunden, daß Kombinationen aus Cyanaten bzw. Cyanat-Epoxid-Gemischen und Aminen formuliert werden können, die eine kontrollierbare Härtung ohne vorherige Prepolymerisation ermöglichen. Dabei können molare Anteile der Aminogruppen von
30 etwa 5 bis etwa 50 mol-%, bezogen auf die Summe der Amino- und Cyanatgruppen in der Mischung, eingesetzt werden, wodurch Gelier- und Härtingszeiten in weiten Grenzen variierbar sind. Dies wird erreicht, indem reaktivitätsblockierte oder -geminderte, insbesondere chemisch oder physikalisch verkapselte
35 primäre oder sekundäre Amine den Cyanaten bzw. Cyanat-Epoxid-Gemischen zugesetzt werden. Nach Freisetzung des Amins, z.B.

durch Schmelzen bei erhöhten Temperaturen, Entfernen von Verkapselungen, Anwendung von Druck, Ultraschallwellen oder anderen Energieformen, startet der Härtingsprozeß der Harze. Die Härtingszeiten können je nach Zusammensetzung des Harzes, 5 Reaktivität des Amins und Härtingstemperatur zwischen wenigen Sekunden bis mehreren Stunden liegen. Die Glastemperaturen der gehärteten Duromere variieren je nach Struktur des eingesetzten Grundharzes Cyanat/Epoxid und liegen häufig zwischen 120°C und 350°C. Hohe Glastemperaturen werden insbesondere bei Einsatz von 10 Novolakcyanaten bzw. Novolakepoxiden erhalten. Sehr kurze Härtingszeiten werden bei Verwendung primärer Alkylamine erzielt.

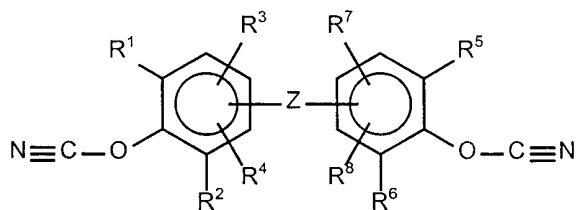
Als Cyanate können erfindungsgemäß polyfunktionelle Cyanate 15 eingesetzt werden, und zwar vorzugsweise solche der nachfolgend aufgeführten Strukturen I-IV:



I

20 worin R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Phenoxy ist, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen fluoriert oder teilfluoriert sein können. Beispiele sind Phenylen-1,3-dicyanat, Phenylen-1,4-dicyanat, 2,4,5-Trifluorophenylen-1,3-dicyanat;

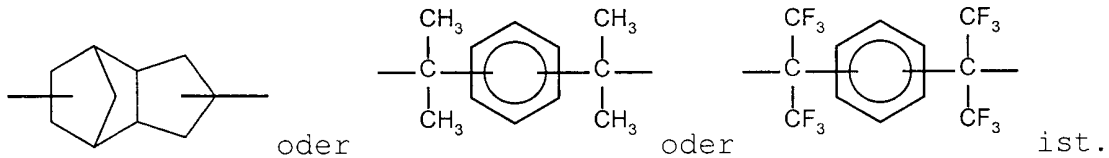
25



II

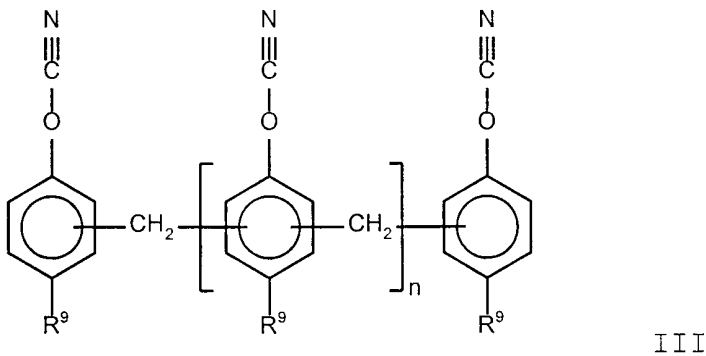
worin R⁵ bis R⁸ wie R¹ bis R⁴ sind und Z eine chemische Bindung, SO₂, CF₂, CH₂, CHF, CH(CH₃), Isopropyl, Hexafluoroisopropyl, C₁-C₁₀-Alkyl, O, NR⁹, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, Alkyl-oxyalkyl mit C₁-C₈-Alkyl, S, Si(CH₃)₂ oder

5



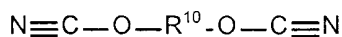
Beispiele sind 2,2-Bis(4-cyanato-phenyl)propan, 2,2-Bis(4-cyanato-phenyl)hexafluoropropan, Biphenylen-4,4'-dicyanat;

10



worin R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet, sowie

15

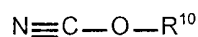


IV

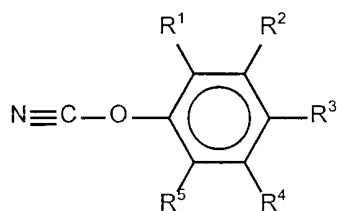
wobei R¹⁰ ein zweibindiger organischer nichtaromatischer Kohlenwasserstoff mit mindestens einem Fluor-Atom und insbesondere mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist. Die genannten Cyanate können als Monomere oder als Prepolymere, allein oder in Mischungen untereinander oder im Gemisch mit weiteren monofunktionellen oder polyfunktionellen Cyanaten eingesetzt werden.

25 Die Eigenschaften der hieraus erhältlichen Polycyanuratharze, insbesondere die Glasstemperatur, können z.B. dadurch beeinflusst

werden, daß die polyfunktionellen Cyanate und/oder deren
Prepolymere mit Monocyanaten der Strukturen V und VI, worin R¹
bis R⁵ und R¹⁰ wie vorstehend definiert ist, copolymerisiert
werden, wobei der Anteil der Cyanatgruppen der monofunktionellen
5 Cyanate bis zu 50 mol%, bezogen auf alle Cyanatgruppen der
Mischung, beträgt.



V

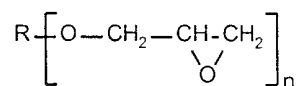


10

VI

Den Mischungen können außerdem mono- oder polyfunktionelle
Glycidether in Mengen bis zu 75 mol%, vorzugsweise bis 50 mol%
Glycidylgruppen, bezogen auf die Summe der Glycidyl- und
15 Cyanatgruppen, zugesetzt werden.

Einsetzbare Glycidether können die folgende Grundstruktur haben:



20 wobei R ein beliebiger aromatischer, aliphatischer oder
cycloaliphatischer Rest ist und n=1 bis 20 ist. Beispiele sind
Phenylglycidylether, 2,2-Bis(4-glycidyoxy-phenyl)propan,
Bis(glycidyoxy)tetramethyldisiloxan oder Novolakcyanate der
Struktur III, wobei OCN durch eine Glycidylether-Gruppe
25 -OCH₂(CHCH₂O) ersetzt wurde. Die Glycidether können in reiner
Form oder als Prepolymere eingesetzt werden.

Für lösungsmittelfreie Harzsysteme können flüssige Cyanate, z.B.
AroCy® L-10 (Lonza AG), oder flüssige Mischungen aus AroCy® L-10
30 mit anderen Cyanaten oder deren Prepolymeren, oder flüssige

Mischungen aus Cyanaten mit Glycidethern, z.B. Rütapox (Bakelite AG), verwendet werden. Im übrigen können z.B. Lösungsmittel verwendet werden, die die Cyanate bzw. Cyanat-Epoxy-Kombinationen lösen, aber nicht das reaktivitätsblockierte oder
5 -geminderte Amin. Hierfür kommen z.B. Aceton, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Diethylenglycoldimethyl- oder diethylether, Diethylenglycolmonobutyletheracetat in Frage.

Unter den erfindungsgemäß einsetzbaren reaktivitätsblockierten
10 oder -geminderten, insbesondere chemisch oder physikalisch verkapselten primären oder sekundären Aminen sind solche Amine zu verstehen, die aufgrund einer chemischen oder physikalischen Blockierung nicht in der Lage sind, mit in derselben Mischung vorhandenem Cyanat zu reagieren oder dies nur in geringem Ausmaß
15 tun, aber ohne Umsetzung mit einem chemischen Partner zum Abspalten einer Schutzgruppe ihre Reaktivität wiedererlangen können. Diese Eigenschaft können die Amine aufgrund physikalischer oder chemischer Gegebenheiten besitzen. Besonders gut geeignet sind primäre oder sekundäre Amine, deren
20 Reaktivitäts-Wiederherstellung zum gewünschten Zeitpunkt ausschließlich durch Temperaturerhöhung erfolgt. Hierfür ist es besonders bevorzugt, bei den Lagerbedingungen der Komponenten(mischung) feste, ungelöste bzw. unlösliche Amine in
Teilchenform einzusetzen. Bei einer Erwärmung schmilzt das Amin,
25 wodurch die Reaktivität sofort wiederhergestellt wird, entweder durch Reaktionen an den Korngrenzen oder in Lösung. In einer weiteren Ausgestaltung werden fein suspendierte Teilchen des Amins oder Amingemischs verkapselt, d.h. mit einer Schutzschicht umhüllt, so daß keine freien Aminogruppen für die funktionellen
30 Gruppen des Harzes zugänglich sind und somit keine Härtungsreaktion vor dem Aufbrechen der Hülle stattfindet. Diese schmilzt oder bricht erst bei Temperaturerhöhung und gibt dabei das umhüllte Amin frei. Diese Schutzschicht kann feste, ggf. aber auch halbfeste oder flüssige Amine schützen, z.B. in Form
35 von Coatings (z.B. aus Wachs) oder Vesikeln, deren Membran bei höheren Temperaturen nicht stabil ist.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung erfolgt eine chemische Modifizierung der Amine. Besonders bevorzugt wird dabei nur die Außenseite von festen Aminpartikeln behandelt.

5 Dabei werden die mit der äußeren Umgebung in Kontakt stehenden Amingruppen mit einer Schutzgruppe versehen. Diese chemische Modifizierung kann, muß aber nicht ohne chemischen Reaktionspartner rückgängig gemacht werden. Dies gilt insbesondere im bevorzugten Fall, da hierdurch nur ein kleiner
10 Teil, je nach Größe der Partikel z.B. etwa 10 % des Amins, inaktiviert wird. Diese Menge kann dann ggf. durch entsprechend höheren Zusatz von Amin kompensiert werden. Eine solche Modifizierung kann insbesondere erreicht werden, indem ein festes Amin oder Amingemisch in einem z.B. unpolaren
15 Lösungsmittel suspendiert wird und die an der Oberfläche der Teilchen vorhandenen Aminogruppen z.B. mit Isocyanaten und/oder Chlorsilanen zur Reaktion gebracht werden. Die so verkapselten Amine sind bei niedrigen Temperaturen nicht im Harz löslich und es finden keine Reaktionen statt. Bei Temperaturerhöhung bis zum
20 Schmelzbereich des Amins bzw. der Kapselschicht zerfällt die Kapsel, innenliegendes Amin steht zur Verfügung, und die Härtungsreaktion des Harzes setzt ein. Die Starttemperatur kann durch den Schmelzbereich und die Härtungszeit durch die Reaktivität des Amins eingestellt werden.

25

Die Größe der Amin-Teilchen ist in geeigneter Weise frei wählbar. Bevorzugt weisen die Teilchen einen Durchmesser von etwa 1 bis 100 µm, stärker bevorzugt von <20 µm auf.

30 Anstelle der genannten Wärmezufuhr kann die Reaktivität der Amine auch durch andere Maßnahmen wie Druckveränderung, Ultraschall, Bestrahlung oder dgl. wiederhergestellt werden. Die hierbei eingetragene Energiemenge (.so z.B. durch starke mechanische Schwingungen, z.B. durch Ultraschall, oder starke
35 Scherkräfte, z.B. in einem Mischaggregat) kann z.B. zum Aufbrechen der Kapsel führen. Nach Freisetzung können sich die

Amine dann z.B. im Harz lösen ohne zu schmelzen und die Reaktion starten. Energiereiche Strahlung oder dergleichen kann ggf. auch eingesetzt werden, um eine chemische Bindung unter Freisetzung einer Amingruppe zu öffnen.

5

Die Auswahl der Amine selbst ist nicht kritisch. Bei Einsatz fester Aminpartikel, die zum Schmelzen gebracht werden sollen, erfolgt sie beispielsweise nach dem Schmelzpunkt desamins, der mit der Temperatur, bei der man das Harz härten will, korrespondieren sollte. Die Wahl der Anzahl der Aminogruppen pro Molekül wird je nach den gewünschten Eigenschaften des herzustellenden Duromers getroffen, was dem Fachmann geläufig ist. In ähnlicher Weise erfolgt die Auswahl von primären und/oder sekundären Aminen wie auch sonstiger Eigenschaften. So werden z.B. Alkylamine, die prinzipiell brauchbar sind, teilweise wegen zu hoher Reaktivität und/oder niedrigem Schmelzpunkt (sie sind häufig "wachsartig", was eine Verkapselung erschwert) nicht in Betracht gezogen werden. Als Beispiele für gut geeignete Amine seien 1,2-Diaminobenzen, 1,3-Diaminobenzen, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Piperazin, 1,4-Diaminocyclohexan, α,α' -Diamino-p-Xylen oder mit diesen Verbindungen strukturähnliche Amine genannt.

25 Das Mengenverhältnis von Cyanat und Amin ist ebenfalls nicht kritisch und wird vorzugsweise im Bereich von 95:5 bis 50:50, bezogen auf die Anzahl der vorhandenen Cyanat- und Amingruppen, eingestellt.

30 Die erfindungsgemäß einsetzbaren polyfunktionellen Cyanate, deren Prepolymere oder Mischungen und die erfindungsgemäß einsetzbaren Amine können bis zur vorgesehenen Duromer-Herstellung ggf. getrennt aufbewahrt werden. Aufgrund der besonderen Eigenschaften der verwendeten Amine ist es aber insbesondere möglich, lagerstabile Mischungen bereitzustellen, die bereits die notwendige Menge an Amin enthalten. Unter

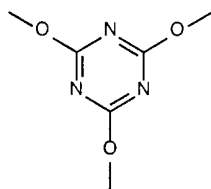
"lagerstabil" soll dabei eine Mischung verstanden werden, die zumindest ein bis zwei Tage, ggf. aber auch mehrere Wochen oder Monate gelagert werden kann, ohne daß eine das Ergebnis der späteren Duromerherstellung wesentlich beeinflussende

5 Polymerisation stattfinden würde.

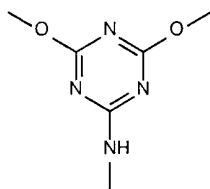
Es können sowohl Ein- als auch Zweikomponentensysteme mit Verarbeitungszeiten (sog. "Topfzeiten" bei Raumtemperatur) von einigen Tagen bis mehreren Monaten formuliert werden. Wenn die Duromerherstellung erfolgen soll, wird die erforderliche Wärme oder Energie in die Mischung der Bestandteile eingetragen, worauf eine spontane Härtung erfolgt, die je nach der Reaktivität der gewählten Komponenten zwischen etwa 1 s und einigen Stunden abgeschlossen ist.

15

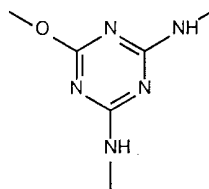
Die erhaltenen Duromere weisen eines oder mehrere der folgenden Strukturelemente auf:



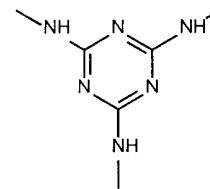
20 A



B



C



D

20

25

wobei mit zunehmendem Aminanteil vor allem die Strukturen C und D gebildet werden. Ab ca. 20 mol-% Amingruppen findet man kaum noch die Cyanuratstruktur A.

Zur Formulierung von Klebstoffen, Underfillern, Lacken usw. können dem so zusammengesetzten Harz die für die entsprechende Anwendung üblichen Zusatzstoffe, z.B. Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, Farbstoffe, Leitpulver, Zähmodifikatoren (Toughener) u.a. zugesetzt werden bzw. sein.

30

Die Erfindung soll durch die nachfolgenden **Beispiele** näher erläutert werden.

Beispiel 1

5 39.6 g Bis-(4-aminophenyl)methan werden in einer Mühle fein gemahlen (Teilchengröße $<20\mu\text{m}$) und das erhaltene Pulver in 500 ml Cyclohexan unter kräftigem Rühren bei 60°C suspendiert. 17 ml 1,6-Diisocyanatohexan werden in 40 ml Cyclohexan gelöst und diese Lösung der Aminsuspension zugetropft. Nach 30 min wird
10 die Suspension filtriert, das Filtrat mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Es werden 40 g eines weißen Pulvers erhalten. Zu 9 g AroCy® L-10 (Lonza AG), Verbindung II mit $R^1-R^8=H$, $Z=\text{Phenylmethyl}$, werden 1 g des verkapselten Amins gegeben und gut verrührt. Es entsteht eine stabile opaque Suspension. Nach
15 einer Woche bei Raumtemperatur hat sich die Viskosität des Harzes nur um 10% erhöht. Die Gelierzeiten der Mischung betragen 1 s bei 150°C und 10 s bei 100°C . Nach 2 min bei 150°C ist das Harz ausgehärtet. Das entstandene Duromer hat eine Glastemperatur von 218°C .

20

Beispiel 2

26 g 1,4-Diaminobenzen werden in einer Mühle fein gemahlen (Teilchengröße $<20\mu\text{m}$) und das erhaltene Pulver in 320 ml Cyclohexan unter kräftigem Rühren bei 70°C suspendiert. 11.6 ml
25 1,6-Diisocyanatohexan werden in 65 ml Cyclohexan gelöst und diese Lösung der Aminsuspension zugetropft. Nach 10 min wird die Suspension filtriert, das Filtrat mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Es werden 31.3 g eines hellvioletten Pulvers erhalten. Zu einer Mischung aus 6.3 g AroCy® L-10 (Lonza AG),
30 Verbindung II mit $R^1-R^8=H$, $Z=\text{Phenylmethyl}$, und 2.7 g Rütapox 0164 (Bakelite AG) werden 1 g des verkapselten Amins gegeben und gut verrührt. Es entsteht eine stabile opaque Suspension. Nach drei Wochen bei Raumtemperatur hat sich die Viskosität des Harzes nur um 6% erhöht. Die Gelierzeiten der Mischung betragen 30 s bei
35 150°C und 100 s bei 120°C . Nach 4 min bei 150°C ist das Harz

ausgehärtet. Das entstandende Duromer hat eine Glasstemperatur von 187 °C.

Beispiel 3

5 26 g 1,4-Diaminobenzen werden in einer Mühle fein gemahlen (Teilchengröße <20µm) und das erhaltene Pulver in 320 ml Cyclohexan unter kräftigem Rühren bei 70 °C suspendiert. 11.6 ml 1,6-Diisocyanatohexan werden in 65 ml Cyclohexan gelöst und diese Lösung der Aminsuspension zugetropft. Nach 10 min wird die
10 Suspension filtriert, das Filtrat mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Es werden 31.3 g eines hellvioletten Pulvers erhalten. Zu einer Mischung aus 6 g Prepolymer aus AroCy® B-10 (Lonza AG), Verbindung II mit $R^1-R^8=H$, $Z=Isopropyl$, Umsatzgrad 32% der Cyanatgruppen, und 3 g Butandioldiglycidether werden
15 1.5 g des verkapselten Amins gegeben und gut verrührt. Es entsteht eine stabile opaque Suspension. Nach drei Wochen bei Raumtemperatur hat sich die Viskosität des Harzes nur um 4% erhöht. Die Gelierzeiten der Mischung betragen 15 s bei 150 °C und 50 s bei 120 °C. Nach 3 min bei 150 °C ist das Harz
20 ausgehärtet. Das entstandende Duromer hat eine Glasstemperatur von 164 °C.

Beispiel 4

24 g 1,4-Diaminobenzen werden in einer Mühle fein gemahlen
25 (Teilchengröße <20µm) und das erhaltene Pulver in 470 ml Cyclohexan unter kräftigem Rühren bei 70 °C suspendiert. 13.9 ml Isophorondiisocyanat werden in 70 ml Cyclohexan gelöst und diese Lösung der Aminsuspension zugetropft. Nach 10 min wird die Suspension filtriert und das Filtrat mit Cyclohexan gewaschen.
30 Das erhaltene Pulver wird in 250 ml Toluol und 20.5 ml Triethylamin unter kräftigem Rühren bei 25 °C suspendiert. 18.9 ml Trimethylchlorsilan werden in 30 ml Toluol gelöst und diese Lösung der Suspension zugetropft. Nach 60 min wird die Suspension filtriert und das Filtrat mit Toluol gewaschen und
35 getrocknet. Es werden 25.2 g eines hellvioletten Pulvers erhalten. Zu einer Mischung aus 6.3 g AroCy® PT-15 (Lonza AG),

Verbindung III mit $R^9 = H$, und 2.7 g Butandioldiglycidether werden 1.2 g des verkapselten Amins gegeben und gut verrührt. Es entsteht eine stabile opaque Suspension. Nach zwei Monaten bei Raumtemperatur hat sich die Viskosität des Harzes nur um 5% erhöht. Die Gelierzeiten der Mischung betragen 10 s bei 150 °C und 25 s bei 120 °C. Nach 3 min bei 150 °C ist das Harz ausgehärtet. Das entstandene Duromer hat eine Glasstemperatur von 201 °C. Die beigefügte **Fig. 1** zeigt das IR-Spektrum eines auf die gleiche Weise hergestellten Duromers, mit der Ausnahme, daß die Härtingszeit bei 150 °C 5 Minuten betrug.

Beispiel 5

17.1 g 1,4-Diaminocyclohexan werden in einer Mühle fein gemahlen (Teilchengröße $< 20 \mu m$) und das erhaltene Pulver in 400 ml Cyclohexan unter kräftigem Rühren bei 25 °C suspendiert. 6.3 ml Isophorondiisocyanat werden in 50 ml Cyclohexan gelöst und diese Lösung der Aminsuspension zugetropft. Nach 15 min wird die Suspension filtriert und das Filtrat mit Cyclohexan gewaschen. Das erhaltene Pulver wird in 200 ml Toluol und 13.7 ml Triethylamin unter kräftigem Rühren bei 25 °C suspendiert. 12.6 g Trimethylchlorsilan werden in 30 ml Toluol gelöst und diese Lösung der Suspension zugetropft. Nach 30 min wird die Suspension filtriert und das Filtrat mit Toluol gewaschen und getrocknet. Es werden 19.8 g eines hellgelben Pulvers erhalten. Zu einer Mischung aus 5 g AroCy® L-10 (Lonza AG), Verbindung II mit $R^1 - R^8 = H$, $Z = \text{Phenylmethyl}$, und 4 g Trimethylolpropantriglycidether werden 1.1 g des verkapselten Amins gegeben und gut verrührt. Es entsteht eine stabile opaque Suspension. Nach zwei Monaten bei Raumtemperatur hat sich die Viskosität des Harzes nur um 5% erhöht. Die Gelierzeiten der Mischung betragen 1 s bei 150 °C und 20 s bei 80 °C. Nach 60 s bei 150 °C bzw. 5 min bei 80 °C ist das Harz ausgehärtet. Das entstandene Duromer hat eine Glasstemperatur von 170 °C.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei jedoch das unverkapselte 1,4-Diaminobenzol mit dem Harz gemischt wurde.

5 **Figur 2** zeigt die Differentialthermogramme der Härtungen einer Mischung nach Beispiel 4 (Kurve 1) und einer Mischung nach Vergleichsbeispiel 1 (Kurve 2). Die Mischung nach Beispiel 4 zeigt bis zu einer Temperatur von ca. 100°C keine meßbare Härtungsreaktion. Bei ca. 120°C setzt die Reaktion nahezu
10 schlagartig ein und ist bei der gewählten Heizrate von 5K/min bis zur Temperatur von ca. 170°C beendet. Demgegenüber hat die Härtung der Mischung nach Vergleichsbeispiel 1 bereits beim Start der Messung bei 27°C begonnen und ist bis zu einer Temperatur von ca. 120°C nahezu vollständig beendet.

15

* * *

Patentansprüche

1. Schnell härtendes System zur Herstellung von triazingruppenhaltigen, aminmodifizierten Duromeren mit

a) mindestens einem polyfunktionellen organischen monomeren oder prepolymerisierten Cyanat und

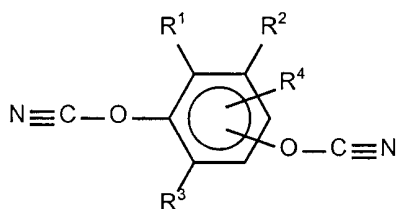
b) mindestens einem primären oder sekundären Amin,

wobei die Menge an Amin so gewählt ist, daß das Molverhältnis von Cyanat- zu Amingruppen 95:5 bis 50:50 beträgt, und

c) ggf. weiteren Zusatzstoffen,

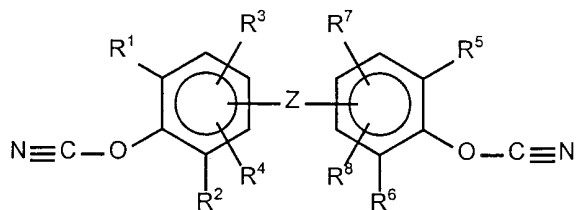
dadurch gekennzeichnet, daß das Amin in einer reaktivitätsblockierten oder -geminderten Form vorliegt, die ohne Umsetzung mit einem chemischen Reaktionspartner reaktiviert werden kann.

2. Schnell härtendes System nach Anspruch 1, wobei das polyfunktionelle organische Cyanat unter Cyanaten der Formeln I bis IV:



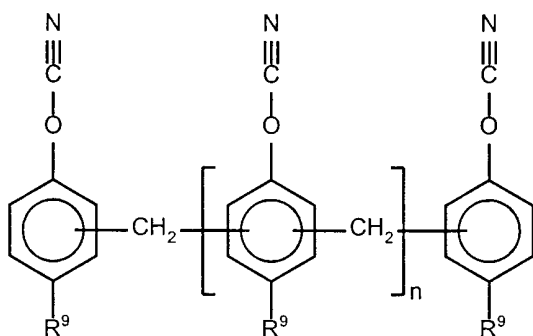
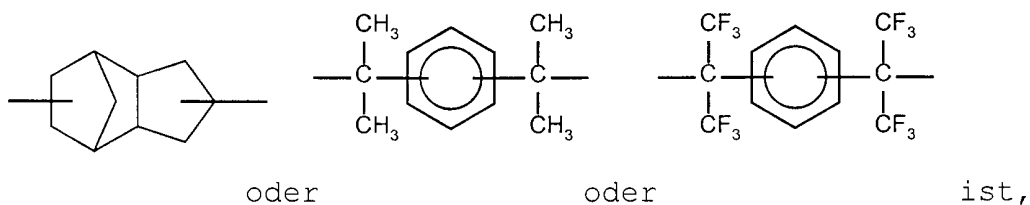
I

worin R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Phenoxy ist, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen fluoriert oder teilfluoriert sein können,



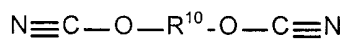
II

worin R⁵ bis R⁸ wie R¹ bis R⁴ sind und Z eine chemische Bindung, SO₂, CF₂, CH₂, CHF, CH(CH₃), Isopropyl, Hexafluoroisopropyl, C₁-C₁₀-Alkyl, O, NR⁹, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, Alkyloxyalkyl mit C₁-C₈-Alkyl, S, Si(CH₃)₂,



III

worin R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl ist und n einen Wert von 0 bis 20 darstellt,

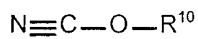


IV

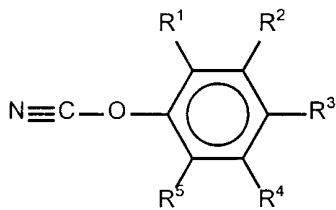
wobei R¹⁰ ein zweibindiger organischer nichtaromatischer Kohlenwasserstoff mit mindestens einem Fluor-Atom und mit insbesondere 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

sowie unter Prepolymeren der vorgenannten Cyanate ausgewählt ist.

3. Schnell härtendes System nach Anspruch 1 oder 2, worin die Cyanate der Struktur I ausgewählt sind unter Phenylen-1,3-dicyanat, Phenylen-1,4-dicyanat und 2,4,5-Trifluorophenyl-1,3-dicyanat und/oder die Cyanate der Struktur II ausgewählt sind unter 2,2-Bis(4-cyanato-phenyl)propan, 2,2-Bis(4-cyanato-phenyl)hexafluoropropan und Biphenylen-4,4'-dicyanat.
4. Schnell härtendes System nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das System mindestens ein zusätzliches monofunktionelles Cyanat der Struktur V und/oder VI



V

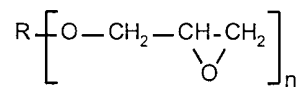


VI

und/oder Prepolymere aus oder mit mindestens einem Cyanat der Formeln V oder VI enthält.

5. Schnell härtendes System nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin das System zusätzlich mindestens einen mono- oder polyfunktionellen Glycidether in Mengen bis zu 75 mol%, vorzugsweise bis 50 mol% Glycidylgruppen, bezogen auf die Summe der Glycidyl- und Cyanatgruppen, enthält.

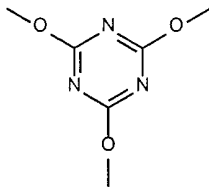
6. Schnell härtendes System nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mono- oder polyfunktionellen Glycidether ausgewählt sind unter solchen der nachstehenden Formel:



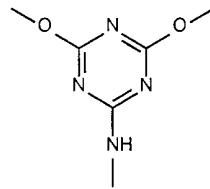
wobei R ein beliebiger aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest ist und n=1 bis 20 ist.

7. Schnell härtendes System nach Anspruch 5 oder 6, worin die Glycidether ausgewählt sind unter Phenylglycidylether, 2,2-Bis(4-glycidyloxy-phenyl)propan, Bis(glycidyloxy)-tetramethyldisiloxan und Novolakcyanaten der Struktur III, worin OCN durch eine Glycidylether-Gruppe $-\text{OCH}_2(\text{CHCH}_2\text{O})$ ersetzt wurde.
8. Schnell härtendes System nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin in Form von festen, in der Umgebung nicht löslichen Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 1 und 100 μm , vorzugsweise von durchschnittlich $<20 \mu\text{m}$, vorliegt.
9. Schnell härtendes System nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Amin-Teilchen an ihrer Außenseite chemisch inert sind.
10. Schnell härtendes System nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Amin-Teilchen an ihrer Außenseite mit Isocyanaten und/oder Chlorsilanen zur Reaktion gebracht wurden.

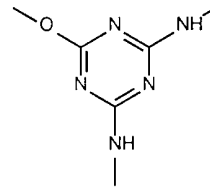
11. Triazingruppenhaltige, aminmodifizierte Duromere, enthaltend ggf. das Strukturelement A und mindestens eines der nachfolgenden Strukturelemente B, C oder D:



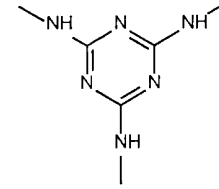
(A)



(B)



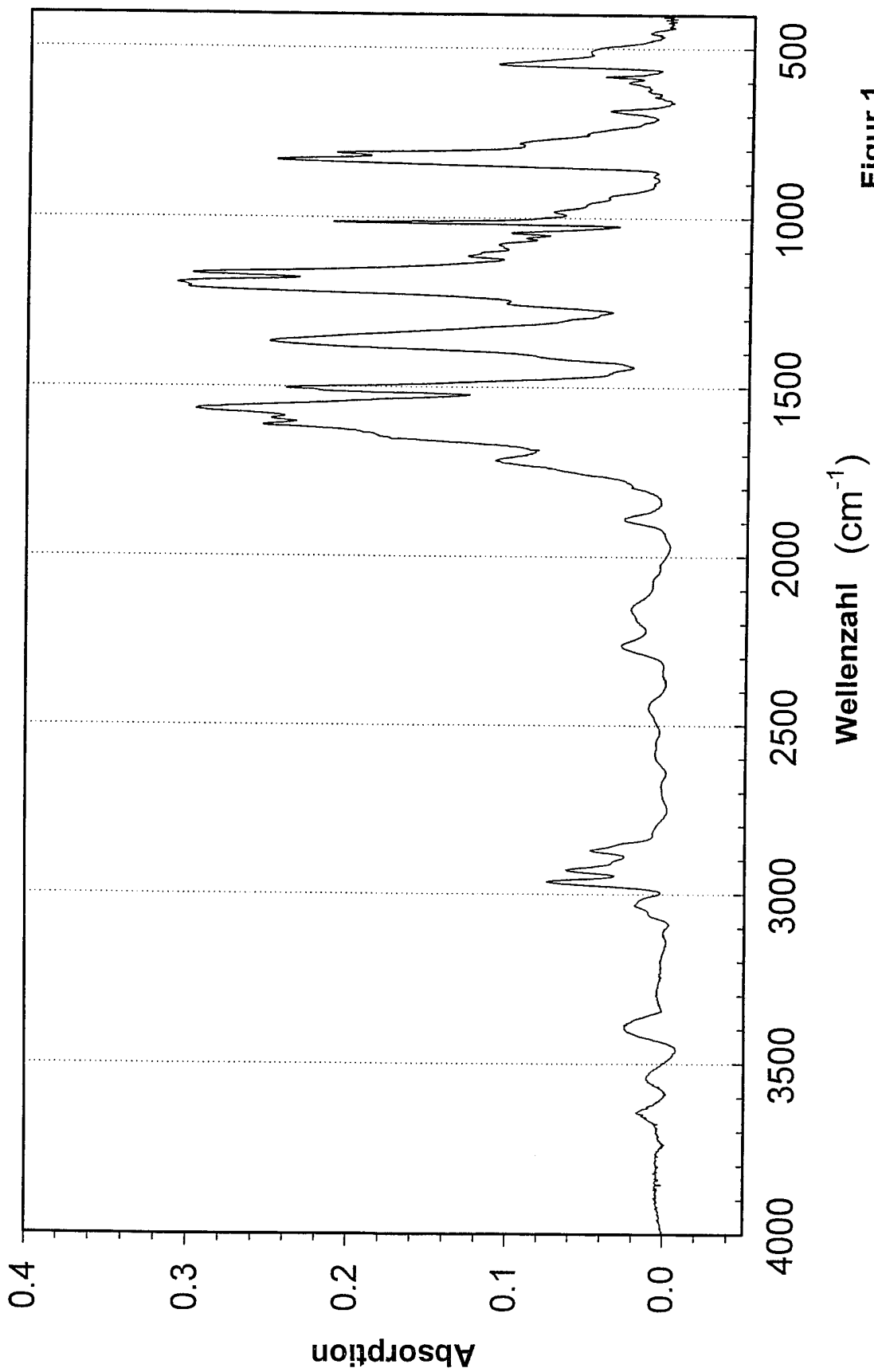
(C)



(D)

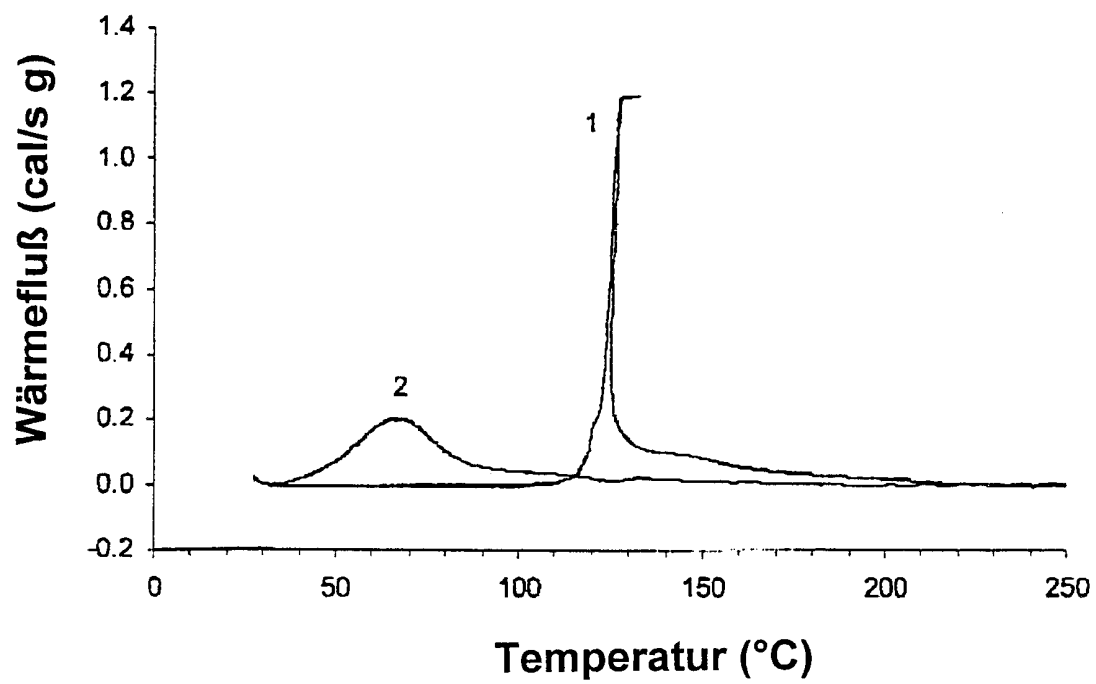
12. Verfahren zum Herstellen von triazingruppenhaltigen, aminmodifizierten Duromeren, wobei mindestens ein polyfunktionelles organisches monomeres oder prepolymerisiertes Cyanat wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert und mindestens ein primäres oder sekundäres Amin und ggf. weitere Zusatzstoffe vermischt und zur Reaktion gebracht werden und die Menge an Amin so gewählt ist, daß das Molverhältnis von Cyanat- zu Amingruppen 95:5 bis 50:50 beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß das Cyanat mit dem Amin in einer reaktivitätsblockierten oder -geminderten Form vermischt wird, die ohne Umsetzung mit einem chemischen Reaktionspartner reaktiviert werden kann, worauf das Amin reaktiviert wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, worin dem Cyanat weiterhin mindestens ein monofunktionelles Cyanat und/oder ein monofunktioneller Glycidether zugemischt werden.

* * *



Figur 1

2 / 2

**Figur 2**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No PCT/EP 01/02622
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G73/06

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

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.
X A	GB 1 055 524 A (BAYER AG) 18 January 1967 (1967-01-18) claims; examples 11,14 & DE 12 20 132 B cited in the application ---	11 1-13
X	EP 0 369 527 A (SHELL INT RESEARCH) 23 May 1990 (1990-05-23) cited in the application page 6, line 4 - line 14; claims 5,14 ---	11
X	DE 195 28 882 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 6 February 1997 (1997-02-06) claims; examples ---	11
-/--		

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 19 June 2001	Date of mailing of the international search report 26/06/2001
--	---

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 Ammendola, P
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 01/02622

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 108 029 A (HENRY P WOHSIEDLER ET AL) 22 October 1963 (1963-10-22) column 2, line 31 - line 34 column 5, line 37 -column 6, line 42; claims; examples ----	11
X	US 4 506 053 A (SAKURAI MASANORI ET AL) 19 March 1985 (1985-03-19) claims; examples column 5, line 49,50,59,60 ----	11
A	US 5 855 821 A (BURKHART DONALD A ET AL) 5 January 1999 (1999-01-05) cited in the application claims; examples -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 01/02622

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1055524 A	18-01-1967	BE 662308 A	02-08-1965
		CH 476788 A	15-08-1969
		DE 1220132 B	
		FR 1461380 A	16-02-1967
		NL 6504562 A, B	11-10-1965
		NO 123857 B	24-01-1972
		SE 307015 B	16-12-1968
EP 0369527 A	23-05-1990	US 4916203 A	10-04-1990
		US 4983709 A	08-01-1991
		US 4946928 A	07-08-1990
		CA 2002741 A	14-05-1990
		JP 2182720 A	17-07-1990
		US 5081217 A	14-01-1992
		US 4965331 A	23-10-1990
DE 19528882 A	06-02-1997	NONE	
US 3108029 A	22-10-1963	BE 530032 A	
		DE 1040787 B	
		FR 1106801 A	23-12-1955
		FR 1107708 A	04-01-1956
		GB 755468 A	
		NL 90175 C	
US 4506053 A	19-03-1985	NL 188880 B	
		JP 1626860 C	28-11-1991
		JP 2049340 B	29-10-1990
		JP 59105047 A	18-06-1984
		DE 3344313 A	07-06-1984
US 5855821 A	05-01-1999	GB 2133410 A, B	25-07-1984
		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/02622

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G73/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

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.
X	GB 1 055 524 A (BAYER AG) 18. Januar 1967 (1967-01-18)	11
A	Ansprüche; Beispiele 11,14 & DE 12 20 132 B in der Anmeldung erwähnt ---	1-13
X	EP 0 369 527 A (SHELL INT RESEARCH) 23. Mai 1990 (1990-05-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 4 - Zeile 14; Ansprüche 5,14 ---	11
X	DE 195 28 882 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 6. Februar 1997 (1997-02-06) Ansprüche; Beispiele ---	11
	-/--	

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 19. Juni 2001	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 26/06/2001
---	---

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 Ammendola, P
---	--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 108 029 A (HENRY P WOHNSIEDLER ET AL) 22. Oktober 1963 (1963-10-22) Spalte 2, Zeile 31 - Zeile 34 Spalte 5, Zeile 37 -Spalte 6, Zeile 42; Ansprüche; Beispiele ---	11
X	US 4 506 053 A (SAKURAI MASANORI ET AL) 19. März 1985 (1985-03-19) Ansprüche; Beispiele Spalte 5, Zeile 49,50,59,60 ---	11
A	US 5 855 821 A (BURKHART DONALD A ET AL) 5. Januar 1999 (1999-01-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02622

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1055524 A	18-01-1967	BE 662308 A	02-08-1965
		CH 476788 A	15-08-1969
		DE 1220132 B	
		FR 1461380 A	16-02-1967
		NL 6504562 A, B	11-10-1965
		NO 123857 B	24-01-1972
		SE 307015 B	16-12-1968

EP 0369527 A	23-05-1990	US 4916203 A	10-04-1990
		US 4983709 A	08-01-1991
		US 4946928 A	07-08-1990
		CA 2002741 A	14-05-1990
		JP 2182720 A	17-07-1990
		US 5081217 A	14-01-1992
		US 4965331 A	23-10-1990

DE 19528882 A	06-02-1997	KEINE	

US 3108029 A	22-10-1963	BE 530032 A	
		DE 1040787 B	
		FR 1106801 A	23-12-1955
		FR 1107708 A	04-01-1956
		GB 755468 A	
		NL 90175 C	
NL 188880 B			

US 4506053 A	19-03-1985	JP 1626860 C	28-11-1991
		JP 2049340 B	29-10-1990
		JP 59105047 A	18-06-1984
		DE 3344313 A	07-06-1984
		GB 2133410 A, B	25-07-1984

US 5855821 A	05-01-1999	KEINE	
