

(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

15. November 2012 (15.11.2012)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/152500 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 11/02 (2006.01) C09D 11/10 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/055465
- (22) Internationales Anmeldedatum:
28. März 2012 (28.03.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
11162170.2 13. April 2011 (13.04.2011) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (71) Anmelder (nur für US): JENNINGER, Ludwig (Erbe des verstorbenen Erfinders); Hauptstr. 13, 74744 Ahorn-Berolzheim (DE). JENNINGER, Maria (Erbin des verstorbenen Erfinders); Hauptstr. 13, 74744 Ahorn-Berolzheim (DE).
- (72) Erfinder: JENNINGER, Werner (verstorben).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WAGNER, Joachim [DE/DE]; Semmelweisstr. 135, 51061 Köln (DE). BERNERT, Thomas [DE/DE]; Im Pieter 1, 54331 Oberbillig (DE). SCHAPELER, Dirk [DE/DE]; Peter-Schumacher-Str. 43, 50171 Kerpen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER MATERIALSCIENCE AG; Patents & Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: SCREEN PRINTING METHOD USING PRINTING INK WHICH REACTS TO FORM A POLYURETHANE POLYMER

(54) Bezeichnung : SIEBDRUCKVERFAHREN MIT ZU EINEM POLYURETHANPOLYMER REAGIERENDER DRUCKTINTE

(57) Abstract: The invention relates to a method for printing objects, consisting of the following steps: a printing ink is applied by means of a screen printing method, said printing ink containing a polyisocyanate (A) and/or a polyisocyanate-prepolymer (B), an at least difunctional compound (C) which is reactive with isocyanate groups and also a catalyst (D) which can be activated by increasing the temperature. The invention also relates to the use of a corresponding reaction mixture as printing ink in the screen printing method and to an electromechanical converter provided with a polymer layer produced according to the claimed method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von Gegenständen, umfassend den Schritt des Auftragens einer Drucktinte mittels Siebdrucken, wobei die Drucktinte ein Polyisocyanat A) und/oder ein Polyisocyanat-Prepolymer B), eine mindestens difunktionelle, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindung C) sowie weiterhin einen durch Temperaturerhöhung aktivierbaren Katalysator D) umfasst. Sie betrifft weiterhin die Verwendung einer entsprechenden Reaktionsmischung als Drucktinte in Siebdruckverfahren sowie einen elektromechanischen Wandler mit einer durch ein erfindungsgemäßes Verfahren hergestellten Polymerschicht.



WO 2012/152500 A1

Siebdruckverfahren mit zu einem Polyurethanpolymer reagierender Drucktinte

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von Gegenständen, umfassend den Schritt des Auftragens einer Drucktinte mittels Siebdrucken, wobei die Drucktinte nach dem Siebdruckschritt zu einem Polyurethanpolymer ausreagiert. Sie betrifft weiterhin die Verwendung
5 einer entsprechenden Reaktionsmischung als Drucktinte in Siebdruckverfahren sowie einen elektromechanischen Wandler mit einer durch ein erfindungsgemäßes Verfahren hergestellten Polymerschicht.

Elektromechanische Wandler spielen eine wichtige Rolle bei der Umwandlung von elektrischer Energie in mechanische Energie und umgekehrt. Elektromechanische Wandler können daher als
10 Sensoren, Aktuatoren und/oder Generatoren eingesetzt werden.

Eine Klasse von solchen Wandlern basiert auf elektroaktiven Polymeren. Es ist ein ständiges Ziel, die Eigenschaften der elektroaktiven Polymere, insbesondere den elektrischen Widerstand und die Durchbruchfestigkeit, zu erhöhen. Gleichzeitig soll aber die Mechanik der Polymere sie für Einsätze in elektromechanischen Wandlern geeignet machen. Letztendlich ist für eine erfolgreiche Anwendung
15 auch die Auswahl der in Frage kommenden Herstellungsverfahren wichtig.

Beispiele für elektromechanische Wandler finden sich in WO 2001/06575 A1. Diese Patentanmeldung betrifft Wandler, ihre Verwendung und ihre Herstellung. Solch ein Wandler zur Umwandlung von mechanischer Energie in elektrische Energie umfasst wenigstens zwei Elektroden und ein Polymer. Das Polymer ist so angeordnet, dass als Folge einer Längenänderung eines ersten
20 Abschnittes ein elektrisches Feld verändert wird. Weiterhin ist ein zweiter Abschnitt des Polymers elastisch vorgespannt.

Für die Fertigung sowohl von dünnen, flächenförmigen Elementen als auch von feinen linienförmigen Strukturen bietet sich grundsätzlich das Siebdrucken an. Die Eigenschaften der hergestellten Elemente und Strukturen hängen dabei selbstverständlich von der verwendeten Drucktinte ab.

EP 1 500 687 A1 beschreibt eine Tinte für Siebdruckverfahren, wobei durch die Tinte auf dem erhaltenen Druckbild eine Rauigkeit und/oder Dicke erreicht wird. Insbesondere soll die dort beschriebene Tinte in Katalogen und Werbedrucken für dekorative Wandbeschichtungen eingesetzt werden, um die Haptik einer solchen Beschichtung wiederzugeben. Es wird auch die Möglichkeit beschrieben, dass die Tinte Polyurethan-Bindemittel enthält. Dadurch, dass ein ausreagiertes
25 Polyurethanpolymer schon vor dem Druckvorgang vorliegt, werden hier aber gewisse

Beschränkungen auferlegt. So lassen sich zum Beispiel nur lösliche oder dispergierbare Polymere verarbeiten.

US 6,336,666 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Films mit einem Muster, welches die Vervielfältigung durch optisches Scannen verhindern soll. Bei der Herstellung eines Films durch
5 Bedrucken einer Decklage mit einer nicht-glänzenden Oberfläche haftet eine erste glänzende Druckschicht auf der Oberfläche. Eine zweite kontinuierliche Drucklage haftet weder auf der Decklage noch auf der ersten Drucklage. In dieser Patentschrift wird die Möglichkeit des Siebdruckens für die Drucklagen erwähnt. Weiterhin wird erwähnt, dass für die zweite Drucklage eine Zweikomponentenmischung verwendet werden kann, welche in situ polymerisiert und
10 insbesondere eine Polyurethanschicht bilden kann. In dieser Patentschrift wird allerdings keine Aussage über die Verarbeitungszeiten des Siebdruckens getroffen.

Hinsichtlich der Verarbeitungszeiten sind zwei Faktoren von Bedeutung für eine reaktive Drucktinte, welche erst nach dem Siebdrucken zu einem vorzugsweise unlöslichen Polymernetzwerk ausreagiert. Die Topfzeit der fertig angesetzten Drucktinte sollte nicht zu kurz sein, damit die Verarbeitung der
15 Tinte nicht zu starken Einschränkungen unterliegt. Weiterhin sollte aber die Vernetzungszeit kurz sein, so dass das Druckerzeugnis schnell getrocknet und weiterverarbeitet werden kann.

Vor diesem Hintergrund hat sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem auf dem bedruckten Gegenstand ein Polyurethanpolymer erhalten wird und welches mit kürzere Taktzeiten durchgeführt werden kann.

20 Erfindungsgemäß gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zum Bedrucken von Gegenständen, umfassend den Schritt des Auftragens einer Drucktinte mittels Siebdrucken, wobei die Drucktinte

ein Polyisocyanat A) und/oder

ein Polyisocyanat-Prepolymer B),

eine mindestens difunktionelle, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindung C)

25 sowie weiterhin einen durch Temperaturerhöhung aktivierbaren Katalysator D) umfasst.

Unter einem „durch Temperaturerhöhung aktivierbaren Katalysator“ im Sinne der vorliegenden Erfindung wird verstanden, dass dessen aktiver Bestandteil erst bei Temperaturerhöhung abgespalten und/oder freigesetzt wird.

Es wurde gefunden, dass durch einen durch Temperaturerhöhung aktivierbaren Katalysator die
5 Topfzeit der Drucktinte nicht zu stark eingeschränkt wird bei gleichzeitig kurzer Vernetzungszeit unter thermischer Einwirkung. Hierdurch wird die Effektivität des Siebdruckprozesses deutlich gesteigert und es lässt sich eine erweiterte Gruppe von Polyurethanen, insbesondere Polyurethanelastomeren, als aufgetragenes Druckbild erhalten. Der thermisch aktivierbare Katalysator bietet den Vorteil einer wesentlich erhöhten Topfzeit bei gleichzeitig kurzer
10 Reaktionszeit. Daraus ergibt sich eine höhere Standzeit des Siebes im kontinuierlich/quasikontinuierlichen Druckprozess bei kurzen Zykluszeiten im Produktionsbetrieb.

Als Iso- und Polyisocyanate A) eignen sich beispielsweise 1,4-Butylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4 und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren
15 Mischungen beliebigen Isomerengehalts, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat), 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'- und/oder 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI), Alkyl-2,6-diisocyanatohexanoate (Lysindiisocyanate) mit
20 Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie Mischungen davon. Weiterhin sind Uretdion-, Isocyanurat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- oder Oxadiazintrionstruktur enthaltende Verbindungen basierend auf den genannten Diisocyanaten geeignete Bausteine der Komponente A).

Vorzugsweise kann die Komponente A) ein Polyisocyanat oder ein Polyisocyanatgemisch mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2 bis 4 mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch
25 gebundenen Isocyanatgruppen sein. Bevorzugt handelt es sich um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der vorstehend genannten Art mit Uretdion-, Isocyanurat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- oder Oxadiazintrionstruktur sowie Mischungen daraus und einer mittleren NCO-Funktionalität der Mischung von 2 bis 4, bevorzugt von 2 bis 2,6 und besonders bevorzugt von 2 bis 2,4.

30 Die als Komponente B) einsetzbaren Polyisocyanat-Prepolymere können durch Umsetzung von einem oder mehreren Diisocyanaten mit einem oder mehreren hydroxyfunktionellen, insbesondere polymeren, Polyolen gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren sowie Hilfs- und Zusatzstoffen

erhalten werden. Des Weiteren können zusätzlich Komponenten zur Kettenverlängerung, wie beispielsweise mit primären und/oder sekundären Aminogruppen (NH₂- und/oder NH-funktionelle Komponenten) für die Bildung des Polyisocyanat-Prepolymers eingesetzt werden.

Das Polyisocyanat-Prepolymer als Komponente B) kann bevorzugt aus der Umsetzung von polymeren Polyolen und aliphatischen Diisocyanaten erhältlich sein. Hydroxyfunktionelle, polymere Polyole für die Umsetzung zum Polyisocyanat-Prepolymer B) können beispielsweise Polyesterpolyole, Polyacrylatpolyole, Polyurethanpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyetherpolyole, Polyesterpolyacrylatpolyole, Polyurethanpolyacrylatpolyole, Polyurethanpolyesterpolyole, Polyurethanpolyetherpolyole, Polyurethanpolycarbonatpolyole und/oder Polyesterpolycarbonatpolyole sein. Diese können zur Herstellung des Polyisocyanat-Prepolymers einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Geeignete Polyesterpolyole zur Herstellung der Polyisocyanat-Prepolymere B) können Polykondensate aus Di- sowie gegebenenfalls Tri- und Tetraolen und Di- sowie gegebenenfalls Tri- und Tetracarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen sein. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen zur Herstellung der Polyester verwendet werden.

Beispiele für geeignete Diole sind dabei Ethylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol, weiterhin 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Butandiol(1,3), Butandiol(1,4), Hexandiol(1,6) und Isomere, Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester oder Mischungen davon, wobei Hexandiol(1,6) und Isomere, Butandiol(1,4), Neopentylglykol und Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester bevorzugt sind. Daneben können auch Polyole wie Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Trimethylolbenzol oder Trishydroxyethylisocyanurat oder Mischungen davon eingesetzt werden.

Als Dicarbonsäuren können dabei Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Malonsäure, Korksäure, 2-Methylbernsteinsäure, 3,3-Diethylglutarsäure und/oder 2,2-Dimethylbernsteinsäure eingesetzt werden. Als Säurequelle können auch die entsprechenden Anhydride verwendet werden.

Sofern die mittlere Funktionalität des zu veresternden Polyols ≥ 2 ist, können zusätzlich auch Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure und Hexancarbonsäure mit verwendet werden.

Bevorzugte Säuren sind aliphatische oder aromatische Säuren der vorstehend genannten Art. Besonders bevorzugt sind dabei Adipinsäure, Isophthalsäure und Phthalsäure.

Hydroxycarbonsäuren, die als Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung eines Polyesterpolyols mit endständigen Hydroxylgruppen mitverwendet werden können, sind beispielsweise
5 Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure oder Hydroxystearinsäure oder Mischungen davon. Geeignete Lactone sind Caprolacton, Butyrolacton oder Homologe oder Mischungen davon. Bevorzugt ist dabei Caprolacton.

Ebenfalls können zur Herstellung der Polyisocyanat-Prepolymere B) Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate, beispielsweise Polycarbonatpolyole, bevorzugt Polycarbonatdiöle, eingesetzt werden.
10 Beispielsweise können diese ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 400 g/mol bis 8000 g/mol, bevorzugt von 600 g/mol bis 3000 g/mol haben. Diese können durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, wie Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen, mit Polyolen, bevorzugt Diolen, erhalten werden.

Beispiele hierfür geeigneter Diöle sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-
15 Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A oder lactonmodifizierte Diöle der vorstehend genannten Art oder Mischungen davon.

Bevorzugt enthält dann die Diolkomponente dabei von 40 Gewichtsprozent bis 100 Gewichtsprozent
20 Hexandiol, vorzugsweise 1,6-Hexandiol und/oder Hexandiolderivate. Solche Hexandiolderivate basieren auf Hexandiol und können neben endständigen OH-Gruppen Ester- oder Ethergruppen aufweisen. Derartige Derivate sind beispielsweise durch Reaktion von Hexandiol mit überschüssigem Caprolacton oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum Di- oder Trihexylenglykol erhältlich. Die Menge dieser und anderer Komponenten werden derart gewählt,
25 dass die Summe 100 Gewichtsprozent nicht überschreitet, insbesondere 100 Gewichtsprozent ergibt.

Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate, insbesondere Polycarbonatpolyole, sind bevorzugt linear gebaut.

Ebenfalls können zur Herstellung der Polyisocyanat-Prepolymere B) Polyetherpolyole eingesetzt werden. Beispielsweise eignen sich Polytetramethylenglykolpolyether, wie sie durch Polymerisation
30 von Tetrahydrofuran mittels kationischer Ringöffnung erhältlich sind. Ebenfalls geeignete

Polyetherpolyole können die Additionsprodukte von Styroloxid, Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Epichlorhydrin an di- oder polyfunktionelle Startermoleküle sein. Als geeignete Startermoleküle können beispielsweise Wasser, Butyldiglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Trimethylolpropan, Propylenglykol, Sorbit, Ethylendiamin, Triethanolamin, oder 1,4-Butandiol oder

5 Mischungen davon eingesetzt werden.

Bevorzugte Komponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Prepolymere B) sind Polypropylenglykol, Polytetramethylenglykolpolyether und Polycarbonatpolyole beziehungsweise deren Mischungen, wobei Polypropylenglykol besonders bevorzugt ist.

Dabei können polymere Polyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 g/mol bis

10 8000 g/mol, bevorzugt von 400 g/mol bis 6000 g/mol und besonders bevorzugt von 600 g/mol bis 3000 g/mol eingesetzt werden. Diese weisen bevorzugt eine OH-Funktionalität von 1,5 bis 6, besonders bevorzugt von 1,8 bis 3, ganz besonders bevorzugt von 1,9 bis 2,1 auf.

Neben den genannten polymeren Polyolen können auch kurzkettige Polyole bei der Herstellung der Polyisocyanat-Prepolymere B) eingesetzt werden. Beispielsweise kann Ethylenglykol,

15 Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Hydrochinondihydroxyethylether, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Glycerin oder Pentaerythrit oder eine Mischung davon eingesetzt werden.

20 Geeignet sind auch Esterdiole des genannten Molekulargewichtsbereichs wie α -Hydroxybutyl- ϵ -hydroxy-capronsäureester, ω -Hydroxyhexyl- γ -hydroxybuttersäure-ester, Adipinsäure-(β -hydroxyethyl)ester oder Terephthalsäurebis(β -hydroxyethyl)-ester.

Ferner können zur Herstellung der Polyisocyanat-Prepolymere B) auch monofunktionelle isocyanatreaktive hydroxylgruppenhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele solcher

25 monofunktionellen Verbindungen sind Ethanol, n-Butanol, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykol-monomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonopropylether, Propylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolmonobutylether, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol oder 1-Hexadecanol

30 oder Mischungen davon.

Zur Herstellung der Polyisocyanat-Prepolymere B) können vorzugsweise Diisocyanate mit den Polyolen bei einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen (NCO/OH-Verhältnis) von 2:1 bis 20:1, beispielsweise von 8:1, umgesetzt werden. Dabei können Urethan- und/oder Allophanatstrukturen gebildet werden. Ein Anteil an nicht umgesetzten Polyisocyanaten kann anschließend abgetrennt werden. Hierfür kann beispielsweise eine Dünnschichtdestillation verwendet werden, wobei restmonomerenarme Produkte mit Restmonomergehalten von beispielsweise ≤ 1 Gewichtsprozent, bevorzugt $\leq 0,5$ Gewichtsprozent, besonders bevorzugt $\leq 0,1$ Gewichtsprozent, erhalten werden. Die Reaktionstemperatur kann dabei von 20 °C bis 120 °C, bevorzugt von 60 °C bis 100 °C, betragen. Gegebenenfalls können während der Herstellung Stabilisatoren wie Benzoylchlorid, Isophthaloylchlorid, Dibutylphosphat, 3-Chlorpropionsäure oder Methyltosylat zugesetzt werden.

Weiterhin können NH_2 - und/oder NH -funktionelle Komponenten zusätzlich zur Kettenverlängerung bei der Herstellung der Polyisocyanat-Prepolymere B) eingesetzt werden.

Geeignete Komponenten zur Kettenverlängerung sind organische Di- oder Polyamine. Beispielsweise können Ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, Isomerengemische von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2-Methylpentamethyldiamin, Diethylentriamin, Diaminodicyclohexylmethan oder Dimethylethyldiamin oder Mischungen davon eingesetzt werden.

Darüber hinaus können auch Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen, zur Herstellung der Polyisocyanat-Prepolymere B) eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind primäre/sekundäre Amine, wie Diethanolamin, 3-Amino-1-methylaminopropan, 3-Amino-1-ethylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-methylaminobutan, Alkanolamine wie N-Aminoethylethanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin. Zur Kettenterminierung werden üblicherweise Amine mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin, beziehungsweise geeignete substituierte Derivate davon, Amidamine aus diprimären Aminen und Monocarbonsäuren, Monoketimine von diprimären Aminen, primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin, verwendet.

Die als Komponente B) eingesetzten Polyisocyanat-Prepolymere oder deren Mischungen können bevorzugt eine mittlere NCO-Funktionalität von 1,8 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 3,5 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 aufweisen.

Die Komponente C) ist eine Verbindung mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen. Beispielsweise kann Komponente C) ein Polyamin oder ein Polyol mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Hydroxygruppen sein.

Als Komponente C) können hydroxyfunktionelle, insbesondere polymere, Polyole, beispielsweise Polyetherpolyole oder Polyesterpolyole eingesetzt werden. Geeignete Polyole wurden bereits vorstehend im Zusammenhang mit der Herstellung des Prepolymers B) geschildert, so dass zur Vermeidung von Wiederholungen hierauf Bezug genommen wird.

Es ist bevorzugt, dass die Komponente C) ein Polymer mit 2 bis 4 Hydroxygruppen pro Molekül, ganz besonders bevorzugt ein Polypropylenglykol mit 2 bis 3 Hydroxygruppen pro Molekül ist.

Es ist günstig, wenn die polymeren Polyole C) eine besonders enge Molekulargewichtsverteilung, das heißt eine Polydispersität ($PD = M_w/M_n$) von 1,0 bis 1,5 aufweisen. Bevorzugt weisen beispielsweise Polyetherpolyole eine Polydispersität von 1,0 bis 1,5 und eine OH-Funktionalität von größer 1,9 auf, und besonders bevorzugt größer oder gleich 1,95 auf.

Solche Polyetherpolyole sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Starter-Molekülen, insbesondere unter Verwendung von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalyse) herstellbar. Diese Methode ist zum Beispiel in der Patentschrift US 5,158,922 und der Offenlegungsschrift EP 0 654 302 A1 beschrieben.

Die Reaktionsmischung für das Polyurethan kann durch Mischen der Komponenten A) und/oder B) und C) erhalten werden. Das Verhältnis von isocyanatreaktiven Hydroxygruppen zu freien Isocyanatgruppen ist dabei vorzugsweise von 1:1,5 bis 1,5:1 besonders bevorzugt von 1:1,02 bis 1:0,95.

Vorzugsweise besitzt zumindest eine der Komponenten A), B) oder C) eine Funktionalität von $\geq 2,0$, bevorzugt von $\geq 2,5$ bevorzugt von $\geq 3,0$, um in das Polymerelement eine Verzweigung oder eine Vernetzung einzuführen. Der Begriff "Funktionalität" bezieht sich bei Komponente A) und B) auf die mittlere Anzahl von NCO-Gruppen pro Molekül und bei Komponente C) auf die mittlere Anzahl von OH-, NH-, oder NH_2 -Gruppen pro Molekül. Diese Verzweigung beziehungsweise Vernetzung

bewirkt bessere mechanische Eigenschaften und bessere elastomere Eigenschaften, insbesondere auch bessere Dehnungseigenschaften.

Das aus der Drucktinte erhaltene Polyurethanpolymer kann vorzugsweise eine maximale Spannung von $\geq 0,2$ MPa, insbesondere von 0,4 MPa bis 50 MPa, und eine maximale Dehnung von ≥ 100 %, insbesondere von ≥ 120 %, aufweisen. Darüber hinaus kann das Polyurethan im Dehnungsbereich von 50 % bis 200 % eine Spannung von 0,1 MPa bis 1 MPa, beispielsweise von 0,1 MPa bis 0,8 MPa, insbesondere von 0,1 MPa bis 0,3 MPa, aufweisen (Bestimmung nach ASTM D 412). Ferner kann das Polyurethan ein Elastizitätsmodul bei einer Dehnung von 100 % von 0,1 MPa bis 30 MPa, beispielsweise von 20 MPa bis 27 MPa, aufweisen (Bestimmung nach ASTM D 412).

- 10 Vorzugsweise ist das aus der Drucktinte erhaltene Polyurethanpolymer ein dielektrisches Elastomer und weist einen spezifischen elektrischen Volumenwiderstand gemäß ASTM D 257 von $\geq 10^{12}$ bis $\leq 10^{17}$ Ohm cm auf. Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Polyurethanpolymer eine Dielektrizitätskonstante gemäß ASTM 150-98 von ≥ 5 bis ≤ 10 und eine dielektrische Durchbruchfeldstärke gemäß ASTM 149-97a von ≥ 100 V/ μ m bis ≤ 200 V/ μ m aufweist.
- 15 Grundsätzlich wird eine maximale Dielektrizitätskonstante angestrebt, um die Gebrauchsfähigkeit des Polymers zu optimieren.

- Die Drucktinte kann neben den Komponenten A), B), C) und D) zusätzlich auch Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für solche Hilfs- und Zusatzstoffe sind Vernetzer, Verdicker, Lösemittel, Thixotropiermittel, Haftvermittler, Stabilisatoren, Antioxidantien, Lichtschutzmittel,
- 20 Emulgatoren, Tenside, Klebstoffe, Weichmacher, Hydrophobierungsmittel, Pigmente, Füllstoffe und Verlaufshilfsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methoxypropylacetat und Ethoxypropylacetat. Bevorzugte Verlaufshilfsmittel sind Polyacrylate, insbesondere aminharzmodifizierte Acrylcopolymerisate.

- Füllstoffe können beispielsweise die Dielektrizitätskonstante des Polymerelements regulieren.
- 25 Vorzugsweise umfasst die Reaktionsmischung Füllstoffe zur Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten wie Füllstoffe mit einer hohen Dielektrizitätskonstante. Beispiele hierfür sind keramische Füllstoffe, insbesondere Bariumtitanat, Titandioxid und piezoelektrische Keramiken wie Quarz oder Bleizirkoniumtitanat, sowie organische Füllstoffe, insbesondere solche mit einer hohen elektrischen Polarisierbarkeit, beispielsweise Phthalocyanine.
- 30 Außerdem ist eine hohe Dielektrizitätskonstante auch durch das Einbringen elektrisch leitfähiger Füllstoffe unterhalb der Perkolationsschwelle erzielbar. Beispiele hierfür sind Ruß, Graphit,

einwandige oder mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen, elektrisch leitfähige Polymere wie Polythiophene, Polyaniline oder Polypyrrole, oder Mischungen davon. In diesem Zusammenhang sind insbesondere solche Rußtypen von Interesse, die eine Oberflächenpassivierung aufweisen und deshalb bei niedrigen Konzentrationen unterhalb der Perkolationsschwelle zwar die Dielektrizitätskonstante erhöhen und trotzdem nicht zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit des Polymers führen.

Angemerkt sei, dass die Begriffe „ein“ und „eine“ im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung und insbesondere mit den Komponenten A), B) und C) nicht als Zahlwörter, sondern als unbestimmter Artikel verwendet werden, sofern der Kontext nicht eindeutig eine andere Aussage ergibt.

Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nachfolgend geschildert, wobei die einzelnen Ausführungsformen in beliebiger Weise miteinander kombiniert werden können.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Drucktinte als Schicht in einem Schichtenverbund aufgetragen. Hierdurch lässt sich unter anderem ein beidseitig von Elektroden kontaktiertes dielektrisches Elastomer erhalten. Durch die kurzen Vernetzungszeiten ist der Prozess des Aufeinanderdrucks mehrerer Schichten auch effektiv.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der Gehalt an freien Isocyanatgruppen in der Drucktinte beim Auftragen $\geq 50\%$ bis $\leq 100\%$, bezogen auf den ursprünglichen Gehalt der Komponenten A) und/oder B). Die Abnahme des NCO-Gruppengehaltes kann beispielsweise mittels IR-Spektroskopie überwacht werden. Der Gehalt kann auch $\geq 60\%$ bis $\leq 90\%$ oder $\geq 70\%$ bis $\leq 80\%$ betragen. Bei den genannten NCO-Gruppengehalten lässt sich die Drucktinte auch noch zusammen mit sehr feinen Sieben einsetzen, ohne dass durch eine zu weitgehende Vernetzung des Polyurethans die Viskosität der Drucktinte zu hoch ansteigt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach dem Auftragen der Drucktinte diese für eine Zeitdauer von ≥ 1 Sekunde bis ≤ 10 Minuten auf eine Temperatur von ≥ 30 °C bis ≤ 150 °C erwärmt. Die Zeitdauer kann auch ≥ 30 Sekunden bis ≤ 8 Minuten oder ≥ 1 Minute bis ≤ 5 Minuten betragen. Weiterhin kann die Erwärmungstemperatur auch ≥ 40 °C bis ≤ 120 °C oder ≥ 50 °C bis ≤ 100 °C betragen. Diese Ausgestaltungen der thermischen Vernetzung des Polyurethans führen zu sehr effektiven Druckprozessen. Das Erwärmen findet vorzugsweise in einem Schranktrockner und besonders bevorzugt in einem Durchlauftrockner statt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Polyisocyanat A) ein Biuret eines aliphatischen Polyisocyanats. Vorzugsweise handelt es sich um das trifunktionelle Biuret von 1,6-Hexamethyldiisocyanat.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Polyisocyanat-
5 Prepolymer B) ein Prepolymer, das erhältlich ist aus der Reaktion eines trifunktionellen Polypropylenglykol-Polyethers mit Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder Hexamethyldiisocyanat (HDI). Es ist weiterhin möglich, dass neben dem trifunktionellen Polyol auch noch ein difunktionelles Polypropylenglykol-polyethylenglykol-polyetherpolyol in der zum
10 Prepolymer führenden Reaktionsmischung eingesetzt wird. Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht M_n des zuvor genannten trifunktionellen Polyols in einem Bereich von ≥ 5800 g/mol bis ≤ 6200 g/mol und des zuvor genannten difunktionellen Polyols in einem Bereich von ≥ 1800 g/mol bis ≤ 2200 g/mol.

Das trifunktionelle Polyol zur Herstellung des Prepolymers A) weist bevorzugt einen Polydispersitätsindex M_w/M_n von $\geq 1,0$ bis $\leq 1,1$ auf. Der Polydispersitätsindex lässt sich mittels
15 Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen Polystyrolstandard bestimmen. Vorzugsweise liegt er auch in einem Bereich von $\geq 1,0$ bis $\leq 1,08$ oder $\geq 1,0$ bis $\leq 1,05$. Solch ein einheitlicher Aufbau des Polyols leistet einen Beitrag zu einem regelmäßigen Polyurethanpolymer.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindung C) ein Polyesterpolyol, das erhältlich ist aus der Reaktion
20 von Adipinsäure mit Hexandiol. Es ist weiterhin möglich, dass neben Hexandiol auch noch Neopentylglykol in der zum Polyol führenden Reaktionsmischung eingesetzt wird.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der thermisch aktivierbare Katalysator D) Zinn, Titan, Zirkonium und/oder Hafnium.

Nach einer gegenüber dem vorstehenden noch weitergehenden Ausgestaltung umfasst der durch
25 Temperaturerhöhung aktivierbare Katalysator D) einen Zr-Chelatkomplex. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass diese eher für wässrige Systeme konzipierten Katalysatoren auch für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Katalysator D), bezogen auf den Titan-, Zirkonium- und Hafniumanteil am Gesamtgewicht der Drucktinte, in einem
30 Anteil von $\geq 0,0003$ Gewichts-% bis $\leq 0,009$ Gewichts-% eingesetzt. Vorzugsweise beträgt dieser Anteil $\geq 0,0006$ Gewichts-% bis $\leq 0,0075$ Gewichts-% und mehr bevorzugt $\geq 0,0015$ Gewichts-%

bis $\leq 0,006$ Gewichts-%. Solche Katalysatormengen steigern die Effektivität eines Siebdruckverfahrens in der erfindungsgemäß beschriebenen Weise, ohne dabei einen die Funktion eines dielektrischen Elastomers beeinträchtigenden Effekt zu haben.

- 5 Übliche kommerziell erhältliche Katalysatorzubereitungen können beispielsweise in einem Anteil von $\geq 0,01$ Gewichts-% bis $\leq 0,3$ Gewichts-%, bezogen auf den Gesamtanteil der Katalysatorzubereitung am Gesamtgewicht der Drucktinte, eingesetzt werden. Vorzugsweise beträgt dieser Anteil $\geq 0,02$ Gewichts-% bis $\leq 0,25$ Gewichts-% und mehr bevorzugt $\geq 0,05$ Gewichts-% bis $\leq 0,2$ Gewichts-%.

Bezogen auf beispielsweise den Zirkoniumanteil bedeuten die angegebenen Mengen einen Anteil von $\geq 0,0003$ Gewichts-% bis $\leq 0,009$ Gewichts-% am Gesamtgewicht der Drucktinte.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Reaktionsmischung, die

ein Polyisocyanat A) und/oder

ein Polyisocyanat-Prepolymer B),

eine mindestens difunktionelle, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindung C)

- 15 sowie weiterhin einen durch Temperaturerhöhung aktivierbaren Katalysator D)

umfasst, als Drucktinte in Siebdruckverfahren.

- Zu Details der erfindungsgemäßen Verwendung wird Bezug auf die Ausführungen zum Verfahren genommen. Dasselbe gilt für die nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen, welche weiterhin beliebig miteinander kombiniert werden können. Untenstehend nicht explizit erwähnte
20 Ausführungsformen, die jedoch im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben wurden, sind in Hinblick auf die Verwendung ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit eingeschlossen.

- In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ist das Polyisocyanat A) ein Biuret eines aliphatischen Polyisocyanats. Vorzugsweise handelt es sich um das trifunktionelle Biuret von
25 1,6-Hexamethylendiisocyanat.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ist das Polyisocyanat-Prepolymer B) ein Prepolymer, das erhältlich ist aus der Reaktion eines trifunktionellen Polypropylenglykol-Polyethers mit Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder

Hexamethylendiisocyanat (HDI). Es ist weiterhin möglich, dass neben dem trifunktionellen Polyol auch noch ein difunktionelles Polypropylenglykol-polyethylenglykol-polyetherpolyol in der zum Prepolymer führenden Reaktionsmischung eingesetzt wird. Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht M_n des zuvor genannten trifunktionellen Polyols in einem Bereich von ≥ 5800 g/mol bis ≤ 6200 g/mol und des zuvor genannten difunktionellen Polyols in einem Bereich von ≥ 1800 g/mol bis ≤ 2200 g/mol.

Das trifunktionelle Polyol zur Herstellung des Prepolymers A) weist bevorzugt einen Polydispersitätsindex M_w/M_n von $\geq 1,0$ bis $\leq 1,1$ auf. Der Polydispersitätsindex lässt sich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen Polystyrolstandard bestimmen. Vorzugsweise liegt er auch in einem Bereich von $\geq 1,0$ bis $\leq 1,08$ oder $\geq 1,0$ bis $\leq 1,05$. Solch ein einheitlicher Aufbau des Polyols leistet einen Beitrag zu einem regelmäßigen Polyurethanpolymer.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ist die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindung C) ein Polyesterpolyol, das erhältlich ist aus der Reaktion von Adipinsäure mit Hexandiol. Es ist weiterhin möglich, dass neben Hexandiol auch noch Neopentylglykol in der zum Polyol führenden Reaktionsmischung eingesetzt wird.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung umfasst der Katalysator D) Zinn, Titan, Zirkonium und/oder Hafnium, besonders bevorzugt einen Zr-Chelatkomplex.

In diesem Fall kann der Katalysator weiterhin in einem Anteil, bezogen auf den Titan-, Zirkonium- und Hafniumanteil am Gesamtgewicht der Drucktinte, von $\geq 0,0003$ Gewichts-% bis $\leq 0,009$ Gewichts-% eingesetzt werden. Vorzugsweise beträgt dieser Anteil $\geq 0,0006$ Gewichts-% bis $\leq 0,0075$ Gewichts-% und mehr bevorzugt $\geq 0,0015$ Gewichts-% bis $\leq 0,006$ Gewichts-%. Solche Katalysatormengen steigern die Effektivität eines Siebdruckverfahrens in der erfindungsgemäß beschriebenen Weise, ohne dabei einen die Funktion eines dielektrischen Elastomers beeinträchtigenden Effekt zu haben.

Übliche kommerziell erhältliche Katalysatorzubereitungen können beispielsweise in einem Anteil von $\geq 0,01$ Gewichts-% bis $\leq 0,3$ Gewichts-%, bezogen auf den Gesamtanteil der Katalysatorzubereitung am Gesamtgewicht der Drucktinte, eingesetzt werden. Vorzugsweise beträgt dieser Anteil $\geq 0,02$ Gewichts-% bis $\leq 0,25$ Gewichts-% und mehr bevorzugt $\geq 0,05$ Gewichts-% bis $\leq 0,2$ Gewichts-%.

Eine ganz besonders bevorzugte Rezeptur für das erfindungsgemäße Verfahren und für die erfindungsgemäße Verwendung umfasst die folgenden Komponenten, jeweils angegeben ohne weitere Lösungsmittelanteile:

<u>Komponente</u>	<u>Gewichts-%</u>
Hexamethylen-diisocyanat-Biuret, Trimer	≥ 20 bis ≤ 30
Polyesterpolyol	≥ 30 bis ≤ 40
Zr-Chelatkomplex-Katalysator	$\geq 0,0003$ bis $\leq 0,009$ (Zr-Gehalt)

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls einen elektromechanischen Wandler, umfassend eine durch ein erfindungsgemäßes Verfahren hergestellte Polymerschicht. Vorzugsweise ist die Polymerschicht Teil eines Schichtenverbunds, der so aufgebaut ist, dass diese Polyurethanpolymer umfassende Schicht beidseitig zumindest teilweise von Elektroden-schichten kontaktiert wird. Dann kann der erfindungsgemäße Schichtenverbund als beidseitig kontaktiertes dielektrisches Elastomer
- 10 fungieren.

Die Dicke der dielektrischen Elastomerschicht beträgt vorzugsweise $\geq 1 \mu\text{m}$ bis $\leq 500 \mu\text{m}$, mehr bevorzugt $\geq 20 \mu\text{m}$ bis $\leq 200 \mu\text{m}$ und noch mehr bevorzugt $\geq 30 \mu\text{m}$ bis $\leq 150 \mu\text{m}$. Sie kann einstückig oder mehrstückig aufgebaut sein. Beispielsweise kann eine mehrstückige Schicht auch durch Aufeinanderdrücken von einzelnen Schichten erhalten werden.

- 15 Wenn eine mechanische Beanspruchung auf einen derartigen Wandler ausgeübt wird, so deformiert sich der Wandler beispielsweise entlang seiner Dicke und seiner Fläche und ein starkes elektrisches Signal kann an den Elektroden detektiert werden. Damit wird mechanische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Der erfindungsgemäße Wandler kann folglich sowohl als Generator als auch als Sensor eingesetzt werden.
- 20 Unter Ausnutzung des entgegengesetzten Effekts, nämlich der Umwandlung von elektrischer Energie in mechanische Energie, kann der erfindungsgemäße Wandler andererseits gleichermaßen als Aktuator dienen.

- Einsatzmöglichkeiten eines solchen elektromechanischen Wandlers finden sich in einer Vielzahl von verschiedensten Anwendungen im elektromechanischen und elektroakustischen Bereich, insbesondere
- 25 im Bereich der Energiegewinnung aus mechanischen Schwingungen und allgemein periodischen Bewegungen ("Energy Harvesting"), der Akustik, des Ultraschalls, der medizinischen Diagnostik, der akustischen Mikroskopie, der mechanischen Sensorik, insbesondere Druck- Kraft- und/oder Dehnungssensorik, der Robotik und/oder der Kommunikationstechnologie. Typische Beispiele hierfür sind Drucksensoren, elektroakustische Wandler, Mikrophone, Lautsprecher,
- 30 Schwingungswandler, Lichtdeflektoren, Membrane, Modulatoren für Glasfaseroptik, pyroelektrische Detektoren, Kondensatoren und Kontrollsysteme und "intelligente" Fußböden.

Die vorliegende Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels weiter erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiel:

Eine erfindungsgemäß einzusetzende Siebdrucktinte wurde gemäß der folgenden Rezeptur
5 hergestellt:

	<u>Komponente</u>	<u>Gewichts-%</u>
	Desmodur® N 75 MPA (75% in 1-Methoxypropylacetat-2) (Hexamethylendiisocyanat-Biuret, Trimer, Bayer MaterialScience)	32,05
10	Desmophen® 670 (80% in Ethoxypropylacetat) (Polyesterpolyol, Bayer MaterialScience)	44,55
	Additol® XL480 50 % in Butoxyl (Aminharzmodifiziertes Acrylcopolymerisat, Cytec)	0,96
	K-Kat® A209	0,20
15	(Zr-Chelatkomplex, Lösung in t-Butylacetat, 14% Chelatkomplexgehalt, erhältlich bei King Industries, http://www.kingindustries.com/PDFS/KKAT%20TDS_PG13/Kkat_A209.pdf)	
	Ethoxypropylacetat	22,40

Der Katalysator war auf die Verarbeitung der im Beispiel genannten Polyurethankomponenten im Siebdruck eingestellt. Die verwendete Konzentration ermöglichte hierbei eine Beschleunigung der
20 Reaktion zwischen Polyol (Desmophen 670) und Isocyanat (Desmodur N75) bei erhöhten Temperaturen in einem Trockner. Gleichzeitig führte die verwendete Katalysatorkonzentration nicht zu einer zu starken Einschränkung der Topfzeit, so dass das katalysierte System ca. 30 Minuten verarbeitet werden konnte, ohne einen die Funktion der dielektrischen Elastomerschicht beeinträchtigenden Effekt zu haben.

25 Die Vernetzungszeit des Polyurethans wurde dabei von ca. 20 Minuten ohne Katalyse auf fünf Minuten herabgesetzt. Dadurch wurde die Effektivität des Herstellprozesses gesteigert. Bei fünf Minuten Trocknungsdauer ist die Verwendung von Durchlauftrocknern einfacher, da die Trockenstrecke kürzer sein kann, bzw. die Bandgeschwindigkeit bei längeren Trocknern erhöht

werden kann, was den Durchsatz pro Stunde erhöht. Eine Trockenzeit des unkatalysierten Systems von zwanzig Minuten erfordert bei schnellen Bandgeschwindigkeiten eine sehr lange Strecke im Bandtrockner.

5 Falls Trockner geeigneter Länge nicht zur Verfügung stünden, müssten Investitionskosten getätigt werden, andernfalls muss eine zeitaufwändige Batchtrocknung in einem Trockenschrank durchgeführt werden. Stellt man die Bandgeschwindigkeit sehr langsam, um auch in kürzeren Bandtrocknern die lange Trocknungszeit zu erreichen, wird auch der Druckprozess langsamer, da die Trocknung dann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird. Bei langsamen Bandgeschwindigkeiten von einem Meter pro Minute benötigt man für zwanzig Minuten Trocknung
10 bereits eine Strecke von zwanzig Metern bei 110 °C. Zusätzlich sind noch Vorheiz- und Abkühlzonen nötig.

Die Tinte aus dem Beispiel wurde mittels Siebdrucken auf ein Substrat aufgetragen und thermisch in einem Trockenschrank bei 110 °C für fünf Minuten ausgehärtet. Das so erhaltene Polyurethanelastomer wies die folgenden Eigenschaften auf:

15	Spezifischer elektrischer Volumenwiderstand:	$2,3 \cdot 10^{15} \Omega \text{ cm}$	(ASTM D 257)
	Dielektrizitätskonstante:	8,5	(ASTM 150-98)
	Dielektrische Durchbruchfeldstärke:	135 V/ μm	(ASTM 149-97a)
	Maximale Dehnung des Systems:	120 %	(ASTM D 412)
	E-Modul bei 50% Deformation:	7,3 MPa	(ASTM D 412)
20	E-Modul bei 100% Deformation:	26 MPa	(ASTM D 412)

Die Ermittlung des elektrischen Volumenwiderstands wurde mit einem Messaufbau der Firma Keithley Instruments nach der oben erwähnten Norm durchgeführt. Weiterhin wurden die Dehnung des Systems mit einer Zwick Zugmaschine gemäß der entsprechenden Norm an einer freitragenden Schicht bis zum Reißen bestimmt und die E-Moduli aus der Spannungs-Dehnungskurve als Tangente
25 bestimmt. Die Durchbruchfeldstärke wurde mit einem eigen konstruierten Messaufbau nach der oben erwähnten Norm bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von Gegenständen, umfassend den Schritt des Auftragens einer Drucktinte mittels Siebdrucken,
dadurch gekennzeichnet, dass
5 die Drucktinte

ein Polyisocyanat A) und/oder

ein Polyisocyanat-Prepolymer B),
10 eine mindestens difunktionelle, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindung C)

sowie weiterhin einen durch Temperaturerhöhung aktivierbaren Katalysator, D)
umfasst.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Drucktinte als Schicht in einem Schichtenverbund aufgetragen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
20 der Gehalt an freien Isocyanatgruppen in der Drucktinte beim Auftragen $\geq 50\%$ bis $\leq 100\%$,
bezogen auf den ursprünglichen Gehalt der Komponenten A) und/oder B), beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
nach dem Auftragen der Drucktinte diese für eine Zeitdauer von ≥ 1 Sekunde bis ≤ 10
25 Minuten bis auf eine Temperatur von $\geq 30\text{ °C}$ bis $\leq 150\text{ °C}$ erwärmt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Polyisocyanat A) ein Biuret eines aliphatischen Diisocyanats ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
30 dadurch gekennzeichnet, dass
das Polyisocyanat-Prepolymer B) ein Prepolymer ist, das erhältlich ist aus der Reaktion

eines trifunktionellen Polypropylenglykol-Polyethers mit Diphenylmethandiisocyanat und/oder Hexamethylendiisocyanat.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
5 die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindung C) ein Polyesterpolyol ist, das erhältlich ist aus der Reaktion von Adipinsäure mit Hexandiol.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
10 der thermisch aktivierbare Katalysator D) Zinn und/oder Titan und/oder Zirkonium und/oder Hafnium umfasst.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Katalysator D) einen Zr-Chelatkomplex umfasst.
10. Verfahren nach Anspruch 8,
15 dadurch gekennzeichnet, dass
der Katalysator D), bezogen auf den Titan-, Zirkonium- und Hafniumanteil am Gesamtgewicht der Drucktinte, in einem Anteil von $\geq 0,0003$ Gewichts-% bis $\leq 0,009$ Gewichts-% eingesetzt wird.
11. Verwendung einer Reaktionsmischung, die
20 ein Polyisocyanat A) und/oder

ein Polyisocyanat-Prepolymer B),

eine mindestens difunktionelle, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindung C)
25

sowie weiterhin einen thermisch aktivierbaren Katalysator D)
umfasst, als Drucktinte in Siebdruckverfahren.
12. Verwendung nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
30 das Polyisocyanat A) ein Biuret eines aliphatischen Polyisocyanats ist, und/oder

das Polyisocyanat-Prepolymer B) ein Prepolymer ist, das erhältlich ist aus der Reaktion

eines trifunktionellen Polypropylenglykol-Polyethers mit Diphenylmethandiisocyanat und/oder Hexamethylendiisocyanat, und /oder

5 die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Verbindung C) ein Polyesterpolyol ist, das erhältlich ist aus der Reaktion von Adipinsäure mit Hexandiol, und/oder

der Katalysator D) Zinn, Titan, Zirkonium und/oder Hafnium umfasst..

13. Verwendung nach Anspruch 12,
da d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s
10 der Katalysator D) einen Zr-Chelatkomplex umfasst.

14. Elektromechanischer Wandler, umfassend eine durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellte Polymerschicht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/055465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09D11/02 C09D11/10
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 244 489 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 27 October 2010 (2010-10-27)	14
Y	paragraphs [0134] - [0136]; examples 1,2 paragraph [0061] paragraphs [0055] - [0062] paragraphs [0042], [0046] - [0052] -----	1-14
X	DATABASE WPI Week 198616 Thomson Scientific, London, GB; AN 1986-103433 XP002652423, & JP 61 047762 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 8 March 1986 (1986-03-08) abstract ----- -/-	1-4, 11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2012

Date of mailing of the international search report

10/05/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Schmitt, Johannes

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/055465

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 5 200 264 A (FRENTZEL RICHARD L [US]) 6 April 1993 (1993-04-06) example 3 examples 1,2,4-6 -----	1-3,8, 11,12
Y	US 2010/215918 A1 (MULLER CARLO A [IT]) 26 August 2010 (2010-08-26) examples 5-9 -----	1-14
A	WO 2008/037635 A1 (CIBA SC HOLDING AG [CH]; STUDER KATIA [FR]; DIETLIKER KURT [CH]; JUNG) 3 April 2008 (2008-04-03) page 35, lines 16,17; claims 1,13; example 1 -----	1-14
Y	US 4 521 545 A (KERIMIS DIMITRIOS [DE] ET AL) 4 June 1985 (1985-06-04) claims 1,7-9; examples 2,3; table I -----	1-14
Y	WO 02/096968 A1 (ICI PLC [GB]; STENGEL BRUNO FREDERIC [GB]) 5 December 2002 (2002-12-05) page 3, line 27 - page 4, line 19; claims 1,6,8 -----	1-14
Y	US 5 733 945 A (SIMPSON SCOTT S [US]) 31 March 1998 (1998-03-31) column 7, line 54 - column 10, line 38; claims 1-12; tables 1,2 -----	1-14
A	US 4 085 072 A (RUSSO ROBERT V) 18 April 1978 (1978-04-18) column 2, line 21 - column 6, line 22; claim 1; example 4 -----	1-14
A	"K-KAT A209 Urethane Catalyst", 1 November 2006 (2006-11-01), XP55025889, Retrieved from the Internet: URL: http://www.kingindustries.com/PDFS/KKA T TDS_PG13/Kkat_A209.pdf [retrieved on 2012-04-27] the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/055465

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 2244489	A1	27-10-2010	CN	102415106 A		11-04-2012
			EP	2244489 A1		27-10-2010
			EP	2422530 A1		29-02-2012
			KR	20120016611 A		24-02-2012
			TW	201110434 A		16-03-2011
			US	2012068572 A1		22-03-2012
			WO	2010121720 A1		28-10-2010

JP 61047762	A	08-03-1986	NONE			

US 5200264	A	06-04-1993	NONE			

US 2010215918	A1	26-08-2010	AT	484536 T		15-10-2010
			BR	PI0708205 A2		17-05-2011
			CA	2643010 A1		07-09-2007
			CN	101389680 A		18-03-2009
			EP	1987076 A1		05-11-2008
			GB	2435472 A		29-08-2007
			JP	2009527392 A		30-07-2009
			KR	20080099853 A		13-11-2008
			US	2010215918 A1		26-08-2010
			WO	2007100681 A1		07-09-2007

WO 2008037635	A1	03-04-2008	CN	101522745 A		02-09-2009
			EP	2066721 A1		10-06-2009
			JP	2010505013 A		18-02-2010
			KR	20090077936 A		16-07-2009
			RU	2009115962 A		10-11-2010
			US	2009298962 A1		03-12-2009
			WO	2008037635 A1		03-04-2008

US 4521545	A	04-06-1985	DE	3328661 A1		21-02-1985
			EP	0139895 A2		08-05-1985
			JP	1708859 C		11-11-1992
			JP	3078402 B		13-12-1991
			JP	60055017 A		29-03-1985
			US	4521545 A		04-06-1985

WO 02096968	A1	05-12-2002	CA	2448200 A1		05-12-2002
			CN	1524097 A		25-08-2004
			EP	1399495 A1		24-03-2004
			JP	4041459 B2		30-01-2008
			JP	2004526858 A		02-09-2004
			US	2004147706 A1		29-07-2004
			WO	02096968 A1		05-12-2002

US 5733945	A	31-03-1998	DE	19626007 A1		23-01-1997
			FR	2736917 A1		24-01-1997
			GB	2303372 A		19-02-1997
			JP	4292346 B2		08-07-2009
			JP	9031151 A		04-02-1997
			JP	2008285681 A		27-11-2008
			US	5733945 A		31-03-1998

US 4085072	A	18-04-1978	AU	505705 B2		29-11-1979
			AU	2063476 A		22-06-1978
			BR	7608385 A		06-12-1977
			CA	1072248 A1		19-02-1980

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/055465

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		DE 2657412 A1	23-06-1977
		ES 454354 A1	16-12-1977
		FR 2335542 A1	15-07-1977
		GB 1527039 A	04-10-1978
		JP 52098095 A	17-08-1977
		MX 143560 A	02-06-1981
		NL 7614073 A	21-06-1977
		SE 434750 B	13-08-1984
		SE 7614233 A	19-06-1977
		US 4085072 A	18-04-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/055465

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09D11/02 C09D11/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 244 489 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 27. Oktober 2010 (2010-10-27)	14
Y	Absätze [0134] - [0136]; Beispiele 1,2 Absatz [0061] Absätze [0055] - [0062] Absätze [0042], [0046] - [0052] -----	1-14
X	DATABASE WPI Week 198616 Thomson Scientific, London, GB; AN 1986-103433 XP002652423, & JP 61 047762 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 8. März 1986 (1986-03-08) Zusammenfassung ----- -/-	1-4, 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Mai 2012	10/05/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schmitt, Johannes

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 200 264 A (FRENTZEL RICHARD L [US]) 6. April 1993 (1993-04-06) Beispiel 3 Beispiele 1,2,4-6 -----	1-3,8, 11,12
Y	US 2010/215918 A1 (MULLER CARLO A [IT]) 26. August 2010 (2010-08-26) Beispiele 5-9 -----	1-14
A	WO 2008/037635 A1 (CIBA SC HOLDING AG [CH]; STUDER KATIA [FR]; DIETLIKER KURT [CH]; JUNG) 3. April 2008 (2008-04-03) Seite 35, Zeilen 16,17; Ansprüche 1,13; Beispiel 1 -----	1-14
Y	US 4 521 545 A (KERIMIS DIMITRIOS [DE] ET AL) 4. Juni 1985 (1985-06-04) Ansprüche 1,7-9; Beispiele 2,3; Tabelle I -----	1-14
Y	WO 02/096968 A1 (ICI PLC [GB]; STENGEL BRUNO FREDERIC [GB]) 5. Dezember 2002 (2002-12-05) Seite 3, Zeile 27 - Seite 4, Zeile 19; Ansprüche 1,6,8 -----	1-14
Y	US 5 733 945 A (SIMPSON SCOTT S [US]) 31. März 1998 (1998-03-31) Spalte 7, Zeile 54 - Spalte 10, Zeile 38; Ansprüche 1-12; Tabellen 1,2 -----	1-14
A	US 4 085 072 A (RUSSO ROBERT V) 18. April 1978 (1978-04-18) Spalte 2, Zeile 21 - Spalte 6, Zeile 22; Anspruch 1; Beispiel 4 -----	1-14
A	"K-KAT A209 Urethane Catalyst", 1. November 2006 (2006-11-01), XP55025889, Gefunden im Internet: URL: http://www.kingindustries.com/PDFS/KKA_TDS_PG13/Kkat_A209.pdf [gefunden am 2012-04-27] das ganze Dokument -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/055465

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2244489	A1	27-10-2010	CN 102415106 A 11-04-2012
		EP 2244489 A1	27-10-2010
		EP 2422530 A1	29-02-2012
		KR 20120016611 A	24-02-2012
		TW 201110434 A	16-03-2011
		US 2012068572 A1	22-03-2012
		WO 2010121720 A1	28-10-2010
JP 61047762	A	08-03-1986	KEINE
US 5200264	A	06-04-1993	KEINE
US 2010215918	A1	26-08-2010	AT 484536 T 15-10-2010
		BR PI0708205 A2	17-05-2011
		CA 2643010 A1	07-09-2007
		CN 101389680 A	18-03-2009
		EP 1987076 A1	05-11-2008
		GB 2435472 A	29-08-2007
		JP 2009527392 A	30-07-2009
		KR 20080099853 A	13-11-2008
		US 2010215918 A1	26-08-2010
		WO 2007100681 A1	07-09-2007
WO 2008037635	A1	03-04-2008	CN 101522745 A 02-09-2009
		EP 2066721 A1	10-06-2009
		JP 2010505013 A	18-02-2010
		KR 20090077936 A	16-07-2009
		RU 2009115962 A	10-11-2010
		US 2009298962 A1	03-12-2009
		WO 2008037635 A1	03-04-2008
US 4521545	A	04-06-1985	DE 3328661 A1 21-02-1985
		EP 0139895 A2	08-05-1985
		JP 1708859 C	11-11-1992
		JP 3078402 B	13-12-1991
		JP 60055017 A	29-03-1985
		US 4521545 A	04-06-1985
WO 02096968	A1	05-12-2002	CA 2448200 A1 05-12-2002
		CN 1524097 A	25-08-2004
		EP 1399495 A1	24-03-2004
		JP 4041459 B2	30-01-2008
		JP 2004526858 A	02-09-2004
		US 2004147706 A1	29-07-2004
		WO 02096968 A1	05-12-2002
US 5733945	A	31-03-1998	DE 19626007 A1 23-01-1997
		FR 2736917 A1	24-01-1997
		GB 2303372 A	19-02-1997
		JP 4292346 B2	08-07-2009
		JP 9031151 A	04-02-1997
		JP 2008285681 A	27-11-2008
		US 5733945 A	31-03-1998
US 4085072	A	18-04-1978	AU 505705 B2 29-11-1979
		AU 2063476 A	22-06-1978
		BR 7608385 A	06-12-1977
		CA 1072248 A1	19-02-1980

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/055465

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		DE 2657412 A1	23-06-1977
		ES 454354 A1	16-12-1977
		FR 2335542 A1	15-07-1977
		GB 1527039 A	04-10-1978
		JP 52098095 A	17-08-1977
		MX 143560 A	02-06-1981
		NL 7614073 A	21-06-1977
		SE 434750 B	13-08-1984
		SE 7614233 A	19-06-1977
		US 4085072 A	18-04-1978
