

(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
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/14236 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C03C 25/32**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08995
- (22) Internationales Anmeldedatum:
3. August 2001 (03.08.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10039750.6 16. August 2000 (16.08.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE). **BAYER ANTWERPEN N. V.** [BE/BE]; Haven 507, Scheldelaan 420, B-2040 Antwerpen (BE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **AUDENAERT, Raymond** [BE/BE]; Polderstraat 24, B-9220 Hamme (BE). **SIMON, Joachim** [DE/DE]; Am Broichgraben 62D, 40589 Düsseldorf (DE). **JOACHIMI, Detlev** [DE/DE]; Scheiblerstr. 103, 47800 Krefeld (DE). **KARBACH, Alexander** [DE/DE]; Scheiblerstr. 81, 47800 Krefeld (DE). **BIENMÜLLER, Matthias** [DE/DE]; Dahlerdyk 45, 47803 Krefeld (DE). **GONZALEZ-BLANCO, Juan** [ES/DE]; Kerpener Str. 1a, 50937 Köln (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, 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.
- (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, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- 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: SIZING COMPOSITION, SIZED GLASS FIBRES AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: SCHLICHTEZUSAMMENSETZUNG, BESCHLICHTETE GLASFASERN SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to sizing compositions consisting of film-forming agents, bonding agents, silane compounds, other sizing constituents and additives, sized glass fibres and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Schlichtezusammensetzungen aus Filmbildnern, Haftvermittlern, Silanverbindungen, weiteren Schlichtebestandteilen und Zusätzen sowie beschlichtete Glasfasern und deren Verwendung.



WO 02/14236 A1

Schlichtezusammensetzung, beschlichtete Glasfasern sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Schlichtezusammensetzungen, beschlichtete Glasfasern sowie ihre Verwendung.

5

Die Eigenschaften von Verbunden aus Glasfasern und Polymeren werden in hohem Maße von der Wechselwirkung zwischen Glasfaser und der die Glasfaser umgebenden Polymermatrix beeinflusst. Die Aufgabe der Schlichte besteht darin, den Verbund zwischen der Glasfaser und dem Matrixpolymer herzustellen und gleichzeitig die Herstell- und Verarbeitbarkeit der Glasfasern sicherzustellen. Als Schichten werden Zusammensetzungen aus Wasser, polymeren Bindemitteln (den sogenannten Filmbildnern), Haftvermittlern, Gleitmitteln, Antistatika und weiteren Hilfsmitteln verwendet. Als Bindemittel verwendet man im allgemeinen organische, wasserdispergierbare oder - lösliche Polyvinylacetat-, Polyester-, Polyesterepoxid-, Polyurethan-, Polyacrylat-, Polyolefinharze oder deren Mischungen.

10
15

Allgemein werden Filmbildner und Haftvermittler so gewählt, dass eine Affinität zwischen der Polymermatrix und dem auf der Glasfaseroberfläche befindlichen Filmbildnern und/oder Haftvermittlern besteht und so ein mechanischer Verbund zwischen Glasfaser und Polymermatrix hergestellt wird.

20

Es versteht sich daher, dass die Rezepturen der Schichten auf die jeweilige Polymermatrix optimiert werden müssen und dass die Eigenschaften der Verbunde empfindlich auf Veränderungen der Schlichtezusammensetzung reagieren.

25

Das bisher übliche Verfahren zur Herstellung von geschnittenen Glasfasern "Chopped Strand Verfahren", wie z.B. in „The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres, Loewenstein, ISBN 0-444-42185-8 beschrieben, ist durch viele Zwischenschritte, bei denen die beschlichteten Glasfasern auf cakes gewickelt werden, anschließend getrocknet, evtl. zwischengelagert und danach wieder abge-

30

wickelt und geschnitten werden, sehr kostenaufwendig. Daher wird zur wirtschaftlichen Herstellung von geschnittenen Glasfasern das bekannte "Direct Chop Verfahren" angewendet, bei dem die beschlichtete Glasfaser nicht mehr auf cakes gewickelt wird, sondern unmittelbar nach dem Beschlichten geschnitten wird, wie z.B.

5 auch in „The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres, Loewenstein, ISBN 0-444-42185-8 beschrieben. Dieses Verfahren zeichnet sich besonders durch seine wirtschaftliche Herstellungsweise aus. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die mechanischen Verstärkungseigenschaften der im "Direct Chop Verfahren" hergestellten Glasfasern aus bisher nicht verstandenen Gründen um ca. 15-20 % niedriger

10 liegen als die der Glasfasern, die mit den gleichen Schlichterezepturen nach dem konventionellen "Chopped Strand Verfahren" hergestellt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Glasfasern zur Verfügung zu stellen, die unabhängig vom Verfahren zur Herstellung geschnittener Glasfasern

15 gleich gute Eigenschaften, insbesondere mechanische und thermische Eigenschaften, im Polymerverbund aufweisen. Insbesondere sollten die Eigenschaften der mit dem „Direct Chop Verfahren“ hergestellten Glasfasern im Polymerverbund nicht schlechter sein als die Eigenschaften der mit dem „Chopped Strand Verfahren“ hergestellten Glasfasern im Polymerverbund.

20

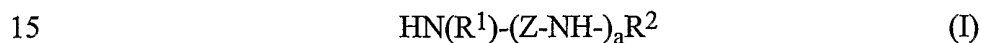
Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch die erfindungsgemäßen Schlichtezusammensetzungen gelöst werden, die neben Filmbildnern, Amino- und/oder Epoxysilanen und weiteren üblichen Schlichtebestandteilen wasserlösliche oder

25 Amino- und/oder Amido- Gruppen enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind Schlichtezusammensetzungen für Glasfasern mit einem pH-Wert zwischen 3 und 10 bestehend aus

- a) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 10 Gew.-% Polyepoxid-, Polyether-, Polyolefin-, Polyvinylacetat-, Polyacrylat- oder Polyurethanharzen oder Mischungen davon als Filmbildner,
- 5 b) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.-% organofunktionellen Silanen als Haftvermittler
- c) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.-% wasserlöslichen oder -dispergierbaren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit Amino- und/oder Amidogruppen aus c1), c2) und/oder c3)
- 10

c1) Reaktionsprodukt aus Polyaminen der Formel (I) mit Acrylatverbindungen der Formel (II)



wobei

20 Z C₁-C₁₆-Alkylen, C₅-C₁₀-Cycloalkylen, Arylen oder (A-O)_b-A mit A = C₁-C₁₆-Alkylen und b = 1 bis 100,

R¹ und R² unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl und

25 a 1 bis 10 bedeuten

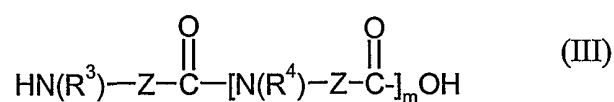


wobei

R H, CH₃

R' C₁-C₆-Alkyl, Aryl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten

5 c2) Verbindungen der Formel (III)



wobei

10

m 0 bis 50

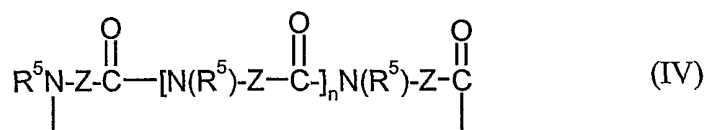
Z C₁-C₁₆-Alkylen, C₅-C₁₀-Cycloalkylen, Arylen oder
(A-O)_b-A mit A = C₁-C₁₆-Alkylen und b = 1 bis 100,

15

R³ und R⁴ unabhängig voneinander H, C₁-C₆-Alkyl oder C₅-C₁₀-
Cycloalkyl bedeuten

c3) Verbindungen der Formel (IV)

20



wobei

n 0 bis 10,

25

Z C₁-C₁₆-Alkylen, C₅-C₁₀-Cycloalkylen, Arylen oder
(A-O)_b-A mit A = C₁-C₁₆-Alkylen und b = 1 bis 100,

R⁵ H, C₁-C₆-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten,

d) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% weiteren üblichen Schlichtebestandteilen,

5

e) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% Zusätzen zur Einstellung des pH-Wertes zwischen 3 und 10 und

f) Wasser als Rest auf 100 Gew. %.

10

Bevorzugt liegt das Verhältnis von Komponente b) zu Komponente c) im Bereich von 10:1 bis 0,1:1, besonders bevorzugt von 5:1 bis 0,5:1 und ganz besonders bevorzugt von 3:1 bis 1:1. Sehr gute Ergebnisse werden bei einem Verhältnis von b) : c) von 2:1 erhalten.

15

Bevorzugt wird der pH-Wert der Schlichte auf pH 5-9 eingestellt. Besonders bevorzugt ist ein pH Wert von 7. Zur Einstellung des pH-Wertes können die üblichen organischen oder anorganischen Säuren oder Basen eingesetzt werden.

20

Die Herstellung von oligomeren oder polymeren Amino-Amidopolymeren (vgl. Formel I/II) wird in US-A 3 445 441 beschrieben. Die Verwendung zur Verbesserung von mechanischen Eigenschaften in Glasfaser-Polymer-Verbunden wird nicht beschrieben. Die Synthese dieser Verbindungen wird auch in Dickermann, Simon, J. Org. Chem. (22), (1957), S.259-261 sowie in Sanui, Ishida, Ogata, Bull. Chem. Soc. Jpn. (41) (1968), S. 256-259 beschrieben.

25

Die Synthese von Verbindungen der Formel III und IV ist durch die üblichen Verfahren zur Herstellung von Oligo- oder Polyamiden möglich, die z.B. in H.G. Elias, Makromoleküle, 2. Auflage 1972, Hüthig&Wepf, Heidelberg, Seite 735 ff. beschrieben sind. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polyamiden sowie deren Eigenschaften werden auch in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5.

30

Auflage, 1992, VCH-Weinheim, Vol. A 21, Seite 179 - 205 sowie in Encyclopedia of polymer science and engineering, 1988, J. Wiley & sons, Canada, Volume 21, Seite 315- 489 beschrieben.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind beschlichtete Glasfasern, die mit dem getrockneten Rückstand der erfindungsgemäßen Schlichtezusammensetzungen überzogen sind.

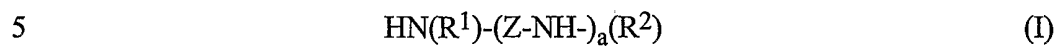
10 Die erfindungsgemäßen, beschlichteten Glasfasern werden zur Verstärkung von thermoplastischen und duroplastischen Polymeren verwendet.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen, beschlichteten Glasfasern sind alle für die Glasseidenfabrikation verwendeten, bekannten Glastypen, wie E-, A-, C- und S-Glas geeignet. Unter den genannten Glastypen für die Herstellung von Endlosglasfasern
15 besitzen die E-Glasfasern aufgrund ihrer Alkalifreiheit, ihrer hohen Zugfestigkeit und ihrem hohen Elastizitätsmodul die größte Bedeutung für die Verstärkung von Kunststoffen.

Zur Beschlichtung der Glasfasern werden diese nach bekannten Verfahren mit der erfindungsgemäßen Schlichte aus:
20

- a) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 10 Gew.-% Polyepoxid-, Polyether-, Polyolefin-, Polyvinylacetat-, Polyacrylat- oder Polyurethanharzen oder Mischungen davon als Filmbildner,
25
- b) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.-% organofunktionellen Silanen als Haftvermittler
- c) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.-% wasserlöslichen oder
30 -dispergierbaren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit Amino- und/oder Amidogruppen aus c1), c2) und/oder c3),

- c1) Reaktionsprodukte aus Polyaminen der Formel (I) und Acrylatverbindungen der Formel (II)



wobei

10 a 1 bis 10,

Z C₁-C₁₆-Alkylen, C₅-C₁₀-Cycloalkylen, Arylen oder (A-O)_b-A
mit A = C₁-C₁₆-Alkylen und b = 1 bis 100,

15 R¹ und R² unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten



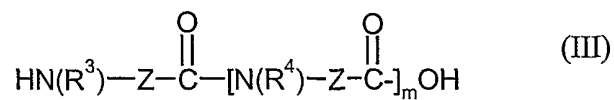
wobei

20

R H, CH₃

R' C₁-C₆-Alkyl, Aryl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten

- 25 c2) Verbindungen der Formel (III)



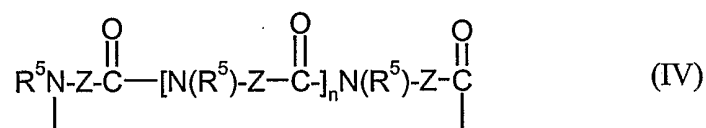
wobei

m 0 bis 50

5 Z C₁-C₁₆-Alkylen, C₅-C₁₀-Cycloalkylen, Arylen oder
(A-O)_b-A mit A = C₁-C₁₆-Alkylen und b = 1 bis 100,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander H, C₁-C₆-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten

10 c3) Verbindungen der Formel (IV)



wobei

15 n 0 bis 10,

Z C₁-C₁₆-Alkylen, C₅-C₁₀-Cycloalkylen, Arylen oder
(A-O)_b-A mit A = C₁-C₁₆-Alkylen und b = 1 bis 100,

20 R⁵ H, C₁-C₆-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten,

d) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% weiteren üblichen Schlichte-
bestandteilen,

25 e) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% Zusätzen zur Einstellung des pH-
Wertes zwischen 3 und 10 und

f) Wasser als Rest auf 100 Gew. %.

versehen, anschließend geschnitten und getrocknet.

In der Schlichte können weitere Komponenten wie Emulgatoren, weitere filmbildende Harze, weitere Haftvermittler, Gleitmittel und Hilfsstoffe wie Netzmittel oder Antistatika enthalten sein.

Die weiteren Haftvermittler, Gleitmittel und sonstigen Hilfsstoffe, Verfahren zur Herstellung der Schichten, Verfahren zur Beschlichtung und Nachbearbeitung der Glasfasern sind bekannt und beispielsweise in K.L. Loewenstein, "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983, beschrieben.

Die Glasfasern können über beliebige Methoden beschlichtet werden, beispielsweise mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen, wie z.B. Sprüh- oder Walzenapplikatoren. Auf die mit hoher Geschwindigkeit aus Spinn Düsen gezogenen Glasfilamente können beispielsweise sofort nach ihrem Erstarren, d.h. noch vor dem Aufwickeln oder Schneiden, Schichten aufgetragen werden. Es ist aber auch möglich, die Fasern im Anschluss an den Spinnprozess in einem Tauchbad zu beschlichten.

Als Polyepoxid-Filmbildner sind wasserdispergierte, emulgierte oder in Wasser gelöste Epoxidharze geeignet. Es handelt sich dabei um unmodifizierte oder durch Amine, saure Gruppen oder hydrophil-nichtionische Gruppen modifizierte Epoxidharze auf der Basis von Diglycidylethern zweiwertiger Phenole wie Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyldimethylmethan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-diphenylpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Glycidylestern zweiwertiger, aromatischer, aliphatischer und cycloaliphatischer Carbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäureanhydridbisglycidylether oder Adipinsäurebisglycidylether, Glycidylethern zweiwertiger, aliphatischer Alkohole wie Butandiolbisglycidylether, Hexandiolbisglycidylether oder Polyoxyalkylenglykolbisglycidylether sowie Polyglycidylethern polywertiger Phenole, beispielsweise von Novolaken (Umsetzungsprodukte von ein oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehy-

- den, insbesondere Formaldehyd, in Gegenwart saurer Katalysatoren), Tris-(4-hydroxyphenyl)methan oder 1,1,2,2-Tetra(4-hydroxyphenyl)ethan, Epoxid-Verbindungen auf der Basis von aromatischen Aminen und Epichlorhydrin, beispielsweise Tetraglycidylmethyldianilin, N-Diepoxypropyl-4-aminophenylglycidylether;
- 5 Glycidylester mehrwertiger aromatischer, aliphatischer und cycloaliphatischer Carbonsäuren; Glycidylether mehrwertiger Alkohole, beispielsweise von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und weiteren Glycidylverbindungen wie Trisglycidylisocyanurat.
- 10 Als chemische Modifizierungen ist beispielsweise die Addition von Aminen oder die Addition von hydrophilen Polyethern, z.B. Polyethylenglykolen geeignet. Geeignete Polyepoxid-Dispersionen sind z.B. in EP-A 27 942, EP-A 311 894, US 3 249 412, US 3 449 281, US 3 997 306 und US 4 487 797 beschrieben. Bevorzugt werden in Wasser dispergierte, emulgierte oder gelöste Polyesterepoxyde auf Basis von Bis-
- 15 phenol A und Novolaken.
- Polyurethan-Filmbildner sind in Wasser dispergierte, emulgierte oder gelöste Reaktionsprodukte von bevorzugt difunktionellen Polyisocyanaten mit bevorzugt difunktionellen Polyolen und gegebenenfalls bevorzugt difunktionellen Polyaminen. Die
- 20 Synthese von Polyurethan-Dispersionen, verwendbare Bausteine, die Herstellverfahren und ihre Eigenschaften sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Band E 20, herausgegeben von H. Bartl und J. Falbe, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1987 auf den Seiten 1587 bis 1604, 1659 bis 1681, 1686 bis 1689 beschrieben.
- 25 Geeignete Isocyanate sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate oder beliebige Gemische dieser Polyisocyanate, wie z.B. 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat, Diphenylmethan-
- 30 2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat und 1,6-Bis-Cyclohexylmethandiisocyanat (Desmodur® W).

Geeignete Polyole sind Polyester, also z.B. Umsetzungsprodukte von vorzugsweise zweiwertigen Polyalkoholen wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und Hexandiol mit vorzugsweise zweiwertigen Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten wie z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolactam sind einsetzbar. Polyester können auch anteilig dreiwertige Alkohole oder Carbonsäurekomponenten wie z.B. Trimethylpropan oder Glycerin enthalten, Weiterhin sind verzweigte oder unverzweigte Polyether geeignet, hergestellt z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid oder Tetrahydrofuran mit sich selbst oder durch Anlagerung der Epoxide an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine.

Als sogenannte Kettenverlängerer, d.h. vorzugsweise difunktionelle Polyole oder Polyamine mit einem Molekulargewicht von kleiner als 400, werden besonders bevorzugt zweiwertige Polyalkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Aminoalkohole wie Ethanolamin, N-Methyldiethanolamin sowie difunktionelle Amine und Polyamine wie z.B. Ethylendiamin, 1,4-Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, Bis-(3-aminopropyl)methylamin und Hydrazin eingesetzt.

Auch Epoxidgruppen oder verkappte Isocyanatgruppen (siehe z.B. EP-A 137 427) aufweisende Polyurethan-Dispersionen, -Emulsionen oder -Lösungen sind geeignet.

Polyester-Dispersionen sind bevorzugt Umsetzungsprodukte aus den vorgenannten Polyepoxiden mit den vorgenannten Polycarbonsäuren, bzw. carboxylgruppenhaltigen Polyestern (siehe z.B. EP-A 27 942), die keine Epoxidgruppen mehr enthalten.

Geeignete organofunktionelle Silane (b) sind beispielsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltris-methoxy-ethoxy-

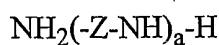
silan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und
5 Vinyltrimethoxysilan oder oligomere oder polymere aminofunktionelle Silanverbindungen sind z.B. Oligo-Amino-Amid-Silane wie A1387 der Fa. Witco.

Geeignete Verbindungen als Komponente c) sind amino-amidofunktionelle Verbindungen wie z.B. unvernetzte, lösliche Oligo- oder Polyamide mit freien endständigen, gegebenenfalls protonierten Aminogruppen, die in organischer Lösung lagerstabil
10 sind, und die in wässrigen Lösungsmitteln stabile Lösungen, Suspensionen oder Dispersionen ergeben, wie sie durch Reaktion von Diaminen mit Dicarbonylverbindungen wie z.B. Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäurehalogeniden oder auch durch ringöffnende Polymerisation von Lactamen erhältlich sind. Derartige Verbindungen
15 fallen zum Teil als Nebenprodukt bei der Produktion von Polyaminen, z.B. Polyamid 6 und Polyamid 6,6 an. Insbesondere die Kombination von freien Aminogruppen, und einer oder mehreren Amidgruppen führt dabei zu herausragenden Eigenschaften der Schlichte. Besonders bevorzugt sind hierbei offenkettige und cyclische Verbindungen mit mittleren Molgewichten und mehr als einer Amidgruppe
20 pro Molekül.

Amino-Amidoverbindungen sind zum Beispiel erhältlich durch ringöffnende Reaktion von Lactamen wie 2-Azetidinon, 2-Pyrrolidon, 2-Piperidon, ϵ -Caprolactam, 7-Heptanlactam, 8-Octanlactam, 12-Dodecanlactam sowie auch durch ringöffnende
25 Polymerisation substituierter Lactame wie 4,4-Dimethyl-2-Azetidinon, N-Alkyl-Lactame, sowie aller Isomeren von Methyl- ϵ -Caprolactam. Eine Zusammenfassung geeigneter Methoden, Monomere und Verfahren zur Lactampolymerisation ist z.B. in Houbel-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E 20 Makromolekulare Stoffe, 4. Auflage, 1987, Teilband 2, Seite 1504 ff. gegeben. Besonders bevorzugt
30 sind Amino-Amidverbindungen erhältlich durch ringöffnende Reaktion von ϵ -Caprolactam.

Geeignete Verbindungen als Komponente c) sind auch amino-amidofunktionelle, lösliche oder in Wasser suspendier- oder dispergierbare Verbindungen erhältlich durch Reaktion von Diamino- oder Polyaminoverbindungen mit Acrylat-Verbindungen.

Als Diaminoverbindungen werden bevorzugt Amine folgenden Typs eingesetzt:



10

wobei

a 1 bis 10

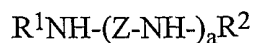
15 Z $(\text{CH}_2)_b$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$,

mit $b = 2$ bis 12.

Geeignet sind unter anderem 1,2-Diaminoethan (Ethylendiamin), 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan (Hexamethylen-
 20 diamin), 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan, 1,11-Diaminoundecan, 1,12-Diaminododecan, 1-Methyl-1,2-diaminoethan, 2-Methyl-1,3-diaminopropan, 1,2-Diaminopropan, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,2-Diamino-2-methylpropan. Besonders geeignet ist Ethylendiamin. Geeignet sind
 25 auch die höherfunktionellen Amine mit $a > 1$.

Außerdem eignen sich vorzugsweise auch alkylierte Aminoverbindungen folgender Formel:

30



wobei

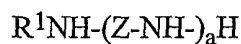
R^1 und R^2 unabhängig voneinander H, C_1 - C_{18} -Alkyl, Cyclohexyl und Cyclopentyl

5 a 1 bis 10

Z C_1 - C_{16} -Alkylen, C_5 - C_{10} -Cycloalkylen oder Arylen.

Der hierbei besonders bevorzugte Typ besitzt die Struktur

10



wobei

15 R^1 H, C_1 - C_{18} -Alkyl und

a 1 bis 10 und

Z C_1 - C_{16} -Alkylen, Arylen oder C_5 - C_{10} -Cycloalkylen bedeuten.

20

Beispielsweise gut geeignet sind N-Methylethyldiamin, N-Ethylethyldiamin, N-Propylethyldiamin, N-Butylethyldiamin, N-Pentylethyldiamin, N-Hexylethyldiamin, N-Octylethyldiamin, N,N'-Dimethylethyldiamin, N,N'-Diethylethyldiamin, N,N'-Dipropylethyldiamin, N,N'-Dibutylethyldiamin, N,N'-Diethyl-1,3-Propandiamin, 2-Butyl-2-Ethyl-1,5-pentanediamin, N-(3-Aminopropyl)-1,3-propandiamin, N-Methyl-1,3-propandiamin, N-Propyl-1,3-propandiamin, N,N'-Dimethyl-1,6-hexandiamin, Diethylentriamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-Propandiamin, Spermidin, N-Isopropyl-1,3-Propandiamin, N,N'-Dimethyl-1,3-propandiamin, 3,3'-Diamino-N-methyldipropylamin, Bis(Hexamethylen)-triamin, Spermin, N,N,N'-Trimethylbis(Hexamethylen)-triamin, N,N'-Bis(3-Aminopropyl)-ethyldiamin, Pentaethylenhexamin, 4-(Aminomethyl)-1,8-octandiamin, N,N'-Bis(2-Amino-

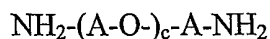
25

30

ethyl)1,3-propandiamin, Tris(2-Aminoethyl)amin, Tetraethylenpentamin, 1,3-Cyclohexanbis(Methylamin), 1,2-Diaminocyclohexan.

Geeignet sind auch Aminoverbindungen der Struktur

5



wobei

10 A C₁-C₁₆-Alkylen,

c 1 bis 100 bedeuten.

Die Polyetherketten dieser Verbindungen bestehen bevorzugt zumindest zu 80
 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 100 Gew.-%, aus Ethylenoxideinheiten, wobei neben diesen auch Propylenoxideinheiten vorliegen können. Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von 300 bis 6 000 (z.B. Carbowax[®]300, 400, 1000, 1500, 2000, 6000 von Union Carbide), difunktionelle Etherdiamine, wie z.B. 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin,
 20 4,7,10-Trioxadecan-1,13-diamin, Bis-(3-aminopropyl)-polytetrahydrofuran, (Produkte Carbowax[®]750, 1100, 2100 von BASF) sowie Polyetheramine (z.B. Jeffamine[®]D 230, D 400, D 2000, XTJ 510 (D 4 000), ED 600, ED 900, ED 2003, ED 4000, EDR 148 (XTJ 504) von Texaco Chemical Company).

25 Ganz besonders bevorzugt sind folgende difunktionelle Etherdiamine: 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin; 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin; 4,7,10-Trioxadecan-1,13-diamin; Bis-(3-aminopropyl)-polytetrahydrofuran 750, Bis-(3-aminopropyl)-polytetrahydrofuran 1 100, Bis-(3-aminopropyl)-polytetrahydrofuran 2 100 von BASF und Jeffamine[®]D 230, D 400, D 2 000, XTJ 510 (D 4000), ED 600, ED 900, ED 2003,
 30 ED 4000, EDR 148 (XTJ504) von Texaco Chemical Company.

Zusätzlich können weitere Schlichtekomponenten (d) wie anionische, kationische oder nichtionische Emulgatoren, weitere filmbildende Harze, Gleitmittel wie z.B. Polyalkylenglykolether von Fettalkoholen oder Fettaminen, Polyalkylenglykolester und Glycerinester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, Polyalkylenglykole höherer Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen von Polyalkylenglykolen und/oder Alkenylaminen, quartäre Stickstoffverbindungen z.B. ethoxylierte Imidazoliniumsalze, Mineralöle oder Wachse und Hilfsstoffe wie Netzmittel oder Antistatika wie z.B. Lithiumchlorid oder Ammoniumchlorid in den Schichten enthalten sein. Diese weiteren Hilfsstoffe sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in K.L. Loewenstein, "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983, beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Glasfasern sind als Verstärkungsfasern für thermoplastische Polymere wie z.B. Polycarbonate, Polyamid-6 und Polyamid-6,6, aliphatische, aromatische und gemischt aliphatisch/aromatische Polyesteramide, aliphatische, aromatische und gemischt aliphatisch/aromatische Polyester wie z.B. Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat, Polyurethane, Polyarylsulfide oder Polycycloolefine sowie duroplastische Polymere wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze und Phenol-Formaldehydharze geeignet.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1: Herstellung der Komponente c1)

2,2 Mol Ethylendiamin werden unter Kühlung bei 20°C vorgelegt. Dazu werden 4,0 Mol Acrylsäuremethylester unter Kühlung bei 20°C langsam zugetropft. Nach 1
5 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird nochmals 1,8 Mol Ethylendiamin bei Raumtemperatur zugetropft. Es wird auf 160°C aufgeheizt und über eine Kolonne das Methanol (84,9 g) abdestilliert. Es verbleibt ein Rückstand von 411,2 g, der in Methanol oder Wasser löslich ist. Die Analytik durch Titration ergibt 5,86 Gew.-% freien basischen Stickstoff bei 13,2 % Gesamt-Stickstoff.

10

Beispiel 2 (Vergleich):

Herstellung der beschichteten Glasfaser ("Chopped Strand Verfahren")

Die Schlichte (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) wurde über einen Kiss-Roll-
15 Applikator auf Glasfasern mit einem Durchmesser von 14 µm aufgebracht. Die Glasfasern wurden zu Cakes aufgewickelt und anschließend 10 Stunden bei 130°C getrocknet. Die Glasfasern wurden nach der Trocknung in 4,5 mm lange Chops geschnitten ("Chopped Strand Verfahren").

20 **Beispiel 3** (Vergleich):

Herstellung der beschichteten Glasfaser ("Direct Chop Verfahren")

Die gleiche Schlichte wie in Beispiel 2 (siehe Tabelle 1) wurde über einen Kiss-Roll-
Applikator auf die Glasfasern mit einem Durchmesser von 14 µm appliziert. Die
25 Glasfasern wurden direkt nach dem Applikator im Direkt Chopper geschnitten und anschließend 10 Stunden bei 130°C getrocknet ("Direct Chop Verfahren").

Die Glasfasern gemäß Beispiel 2 und 3 wurden auf einem Extruder bei einer
Extrudertemperatur von 250°C zu einer Formmasse bestehend aus 70 Gew.-Teilen
30 Polyamid 6 (Durethan[®], Handelsprodukt der Fa. Bayer AG, Leverkusen) und 30 Gew.-Teilen Glasfaser aus Beispiel 1 bzw. Beispiel 2 extrudiert und granuliert.

Von den Formmassen wurden auf einer üblichen Spritzgussmaschine 80 x 10 x 4 mm-Prüf- und Zugstäbe hergestellt. Geprüft wurden Biegefestigkeit nach DIN 53452, Zugfestigkeit nach DIN 53455 sowie die Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur nach Izod (ISO 180/IC).

5

Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 1

Schichtekomponenten	Mengenangaben in Gew.-%	
	Beispiel 2	Beispiel 3
Polyurethan-Dispersion Baybond [®] PU 0401 (Handelsprodukt der Fa. Bayer AG)	4	4
3-Aminopropyltriethoxysilan	1	1
Gleitmittel (Polyalkylenglykol)	0,5	0,5
Wasser	94,5	94,5
Schlichteauftrag (Bestimmung durch Glühverlust)	0,70	0,70

Tabelle 2

5

Formmasse mit	Biegefestigkeit in [MPa]	Zugfestigkeit in [MPa]	Schlagzähigkeit in [kJ/m ²]
Glasfasern aus Beispiel 2	180	276	56
Glasfasern aus Beispiel 3	165	257	46

Tabelle 2 zeigt das niedrigere mechanische Eigenschaftsniveau von Glasfasern aus Beispiel 3.

10

Beispiel 4

Die Schichten bestanden aus den Komponenten gemäß Tabelle 3 und wurden über einen Kiss-Roll-Applikator auf Glasfasern mit einem Durchmesser von 11 µm aufgebracht. Die Glasfasern wurden anschließend im Direct Chopper geschnitten und anschließend bei 130°C getrocknet.

15

Tabelle 3

Schichtekomponente (Mengenangaben in Gew. %)	Beispiele					
	4.1.	4.2.	4.3.	4.4.	4.5.	4.6.
3-Aminopropyltriethoxysilan (A1100, Handelsprodukt der Fa. Witco, USA)	1	1	1	1	1	1
Polyamino-amidsilan (A1387, Handelsprodukt der Fa. Witco)	-	0,5	-	-	0,5	-
Verbindung aus Beispiel 1	-	-	0,5	-	-	0,5
Dispersion aus Beispiel 7	-	-	-	6	6	6
Polyurethandispersion (Baybond® PU 0401, Handelsprodukt der Fa. Bayer AG)	4	4	4	-	-	-
Wasser	95	94,5	94,5	93	92,5	92,5
PH-Wert	PH7	pH7	pH7	pH7	pH7	PH7

5 Beispiel 5

70 Gew.-Teile Polyamid 6 (Durethan®, Fa. Bayer AG) und 30 Gew.-Teile Glasfasern aus den Beispielen 4.1, 4.2 und 4.3 wurden auf einem Extruder bei einer Extrudertemperatur von 250°C zu einer Formmasse extrudiert und granuliert. Von den Formmassen wurden auf einer üblichen Spritzgussmaschine 80 x 10 x 4 mm-Prüf- und Zugstäbe hergestellt. Geprüft wurden Biegefestigkeit nach DIN 53 452, Zugfestigkeit nach DIN 53 455 sowie die Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur nach Izod (ISO 180/IC).

Formmasse mit Glasfasern aus	Zugfestigkeit [MPa]	Biegefestigkeit [MPa]	Schlagzähigkeit [kJ/m ²]
Beispiel 4.1.	165	261	51
Beispiel 4.2.	181	276	61
Beispiel 4.3.	181	276	61

Beispiele 4.2 und 4.3 zeigen ein vergleichbar hohes mechanisches Eigenschaftsniveau im Gegensatz zu Beispiel 4.1.

5 Beispiel 6

70 Gew. -Teile thermoplastisches Polyester (Pocan® B1200, Fa. Bayer AG) und 30 Gew.-Teile Glasfasern aus den Beispielen 4.4, 4.5 und 4.6. wurden auf einem Extruder bei einer Extrudertemperatur von 250°C zu einer Formmasse extrudiert und granuliert. Von der Formmasse wurden auf üblichen Spritzgussmaschine 80 x 10 x 4 mm-Prüf- und Zugstäbe hergestellt. Geprüft wurden Biegefestigkeit nach DIN 53 452, Zugfestigkeit nach DIN 53 455 sowie die Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur nach Izod (ISO 180/IC).

Formmasse mit Glasfasern aus	Zugfestigkeit [MPa]	Biegefestigkeit [MPa]	Schlagzähigkeit [kJ/m ²]
Beispiel 4.4.	147	228	42
Beispiel 4.5.	155	239	47
Beispiel 4.6.	155	240	47

Die Beispiele 4.1/4.4 zeigen deutlich, dass die mit Glasfasern verstärkten Kunststoffe schlechtere mechanische Eigenschaften aufweisen, wenn die Glasfasern nach dem "Direct Chop Verfahren" hergestellt wurden. Die verstärkten Kunststoffe, die nach dem "Chopped Strand Verfahren" hergestellte Glasfasern (Beispiel 2) enthalten,

weisen bessere mechanische Eigenschaften bei gleicher Rezeptur der Schlichte auf (siehe Beispiel 2 im Vergleich zu Beispiel 3).

Die Beispiele 5 und 6 zeigen, dass Kunststoffe, die mit nach dem "Direct Chop
5 Verfahren" hergestellten Glasfasern verstärkt sind, verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, wenn die Glasfasern mit den erfindungsgemäßen Schlichten beschlichtet worden sind (siehe Beispiele 4.3 und 4.6 im Vergleich zu 4.1 und 4.4).

Im Gegensatz zur Meinung der Fachwelt, dass verbesserte mechanische Eigen-
10 schaften bei Verwendung von nach dem "Direct Chop Verfahren" hergestellten Glasfasern nur erreicht werden können, wenn als Schlichtebestandteile teure und nur sehr aufwendig zu synthetisierende, oligomere, Silanolfunktionalitäten enthaltende Verbindungen eingesetzt werden, kann dieses Ziel auch mit den erfindungsgemäßen Schlichten erreicht werden (siehe Beispiele 4.3 und 4.6 im Vergleich zu Beispielen
15 4.2 und 4.5). Außerdem sind die erfindungsgemäßen Schlichten erheblich besser zu handhaben. Durch die Neigung der bisher verwendeten oligomeren Silane zur Vernetzung konnten die die oligomeren Silane enthaltenden Schlichten nur sehr verdünnt und in inerten Lösungsmitteln gehandhabt werden.

20 Beispiel 7 Herstellung einer Polyesterdispersion

In einen Dreihalskolben mit mechanischem Rührer und Innenthermometer werden
77,5 g eines Polyethylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von
1550 g/Mol und 10 g Bernsteinsäureanhydrid zusammengegeben, auf 100°C erhitzt
25 und bis zur Säurezahl 68 mg KOH/g gerührt. Es werden 312,5 g eines epoxidierten Novolakes auf der Basis von Phenol und Formaldehyd mit einem Epoxid-äquivalentgewicht von 175 g/Äquivalent und 1 g Natriumcarbonat zugegeben und bis zur Säurezahl 0 gerührt. Das fertige Epoxidharz besitzt einen Gehalt an Epoxidgruppen von 0,42 Mol pro 100 g Harz und im Mittel eine Funktionalität von ca.
30 3,0 Epoxidgruppen pro Molekül. Die Temperatur im Reaktionskolben wird auf 60°C gesenkt und 600 ml ca. 70°C warmes Wasser in Portionen von ca. 100 ml zugegeben.

Es entsteht eine weisse, homogene, feinteilige und lagerstabile Dispersion mit einer Viskosität von ca. 20 mPa.s.

Patenansprüche

1. Schlichtezusammensetzung für Glasfasern mit einem pH-Wert zwischen 3 und 10 bestehend aus:
- 5
- a) 0,1 bis 20 Gew.-% Polyepoxid-, Polyether-, Polyolefin-, Polyvinylacetat-, Polyacrylat- oder Polyurethanharzen oder Mischungen davon als Filmbildner,
- 10
- b) 0,1 bis 10 Gew.-% organofunktionellen Silanen als Haftvermittler,
- c) 0,1 bis 10 Gew.-% wasserlöslichen oder -dispergierbaren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit Amino- und/oder Amidogruppen
- 15 aus c1), c2) und/oder c3)
- c1) Reaktionsprodukt aus Polyaminen der Formel (I) mit Acrylatverbindungen der Formel (II)
- 20
$$\text{HN(R}^1\text{)}-(\text{Z-NH-})_a\text{R}^2 \quad (\text{I})$$
- wobei
- Z C₁-C₁₆-Alkylen, C₅-C₁₀-Cycloalkylen, Arylen oder
- 25 (A-O)_b-A mit A = C₁-C₁₆-Alkylen und b = 1 bis 100,
- R¹ und R² unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl und
- 30 a 1 bis 10 bedeuten



wobei

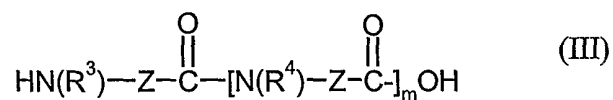
5

R H, CH₃

R' C₁-C₆-Alkyl, Aryl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten

c2) Verbindungen der Formel (III)

10



wobei

15

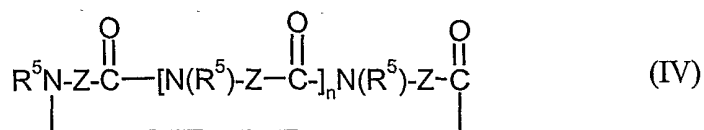
m 0 bis 50

Z C₁-C₁₆-Alkylen, C₅-C₁₀-Cycloalkylen, Arylen oder
(A-O)_b-A mit A = C₁-C₁₆-Alkylen und b = 1 bis 100,

20

R³ und R⁴ unabhängig voneinander H, C₁-C₆-Alkyl oder C₅-
C₁₀-Cycloalkyl bedeuten

c3) Verbindungen der Formel (IV)



25

wobei

- 5
- n 0 bis 10,
- Z C₁-C₁₆-Alkylen, C₅-C₁₀-Cycloalkylen, Arylen oder
(A-O)_b-A mit A = C₁-C₁₆-Alkylen und b = 1 bis 100,
- R⁵ H, C₁-C₆-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten,
- 10 d) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% weiteren üblichen
Schlichtebestandteilen,
- e) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% Zusätzen zur Einstellung
des pH-Wertes zwischen 3 und 10 und
- 15 f) Wasser als Rest auf 100 Gew. %.
2. Schlichtezusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
das Verhältnis von Komponente b) zur Komponente c) im Bereich von 10:1
bis 0,1:1 liegt.
- 20 3. Schlichtezusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass der pH-Wert der Schlichtezusammensetzung zwischen 5 und 9,
besonders bevorzugt bei 7 liegt.
- 25 4. Beschlichtete Glasfasern, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einer
Schlichtezusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 beschlichtet
werden.
- 30 5. Verwendung der beschlichteten Glasfasern gemäß Anspruch 4 zur Ver-
stärkung von thermoplastischen und duroplastischen Polymeren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C25/32

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 C03C

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)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 824 413 A (SCHELL PHILIP L) 20 October 1998 (1998-10-20) the whole document ---	1-5
A	US 5 804 313 A (SCHELL PHILIP L) 8 September 1998 (1998-09-08) the whole document ---	1-5
A	US 3 445 441 A (RUSHTON BRIAN M) 20 May 1969 (1969-05-20) cited in the application the whole document ---	1-5
A	US 3 143 405 A (ROBERT WONG) 4 August 1964 (1964-08-04) the whole document ---	1-5
	-/--	

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

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

E earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2001

Date of mailing of the international search report

09/01/2002

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

Somann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/08995

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 778 764 A (MORRISON ALBERT R) 22 January 1957 (1957-01-22) the whole document ----	1-5
A	US 2 723 208 A (MORRISON ALBERT R) 8 November 1955 (1955-11-08) the whole document ----	1-5
A	US 3 676 287 A (FLAUTT MARTIN C ET AL) 11 July 1972 (1972-07-11) the whole document -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/08995

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5824413	A	20-10-1998	US 6211280 B1	03-04-2001
US 5804313	A	08-09-1998	NONE	
US 3445441	A	20-05-1969	US 3509047 A	28-04-1970
			US 3514250 A	26-05-1970
US 3143405	A	04-08-1964	BE 651258 A	16-11-1964
			FR 1407359 A	30-07-1965
			GB 1024418 A	30-03-1966
US 2778764	A	22-01-1957	NONE	
US 2723208	A	08-11-1955	NONE	
US 3676287	A	11-07-1972	US 3840426 A	08-10-1974

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03C25/32

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03C

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, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
A	US 5 824 413 A (SCHELL PHILIP L) 20. Oktober 1998 (1998-10-20) das ganze Dokument	1-5
A	US 5 804 313 A (SCHELL PHILIP L) 8. September 1998 (1998-09-08) das ganze Dokument	1-5
A	US 3 445 441 A (RUSHTON BRIAN M) 20. Mai 1969 (1969-05-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-5
A	US 3 143 405 A (ROBERT WONG) 4. August 1964 (1964-08-04) das ganze Dokument	1-5
	--- -/-	

☒ 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. Dezember 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/01/2002

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

Somann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08995

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 778 764 A (MORRISON ALBERT R) 22. Januar 1957 (1957-01-22) das ganze Dokument ----	1-5
A	US 2 723 208 A (MORRISON ALBERT R) 8. November 1955 (1955-11-08) das ganze Dokument ----	1-5
A	US 3 676 287 A (FLAUTT MARTIN C ET AL) 11. Juli 1972 (1972-07-11) das ganze Dokument -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08995

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5824413	A	20-10-1998	US	6211280 B1	03-04-2001
US 5804313	A	08-09-1998	KEINE		
US 3445441	A	20-05-1969	US	3509047 A	28-04-1970
			US	3514250 A	26-05-1970
US 3143405	A	04-08-1964	BE	651258 A	16-11-1964
			FR	1407359 A	30-07-1965
			GB	1024418 A	30-03-1966
US 2778764	A	22-01-1957	KEINE		
US 2723208	A	08-11-1955	KEINE		
US 3676287	A	11-07-1972	US	3840426 A	08-10-1974