

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C03C 25/02, C08F 290/06, B32B 27/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/11922 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. April 1997 (03.04.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04198 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. September 1996 (26.09.96) (30) Prioritätsdaten: 195 35 935.6 27. September 1995 (27.09.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE UND FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KIRIAZIS, Leonidas [DE/DE]; Scharnhorststrasse 49A, D-48151 Münster (DE). LOBERT, Martin [DE/DE]; Johannisstrasse 102, D-49074 Osnabrück (DE). KRANIG, Wolfgang [DE/DE]; Erlengrund 276, D-48308 Senden (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: RADIATION-CURABLE COATING		
(54) Bezeichnung: STRAHLENHÄRTBARER ÜBERZUG		
(57) Abstract		
<p>The present invention relates to a radiation-curable, multi-layered coating comprising: (a) optionally a plastic film; (b) a layer of a coating compound containing 40 to 90 % by weight preferably 50 to 60 % by weight urethane acrylate, 0 to 20 % by weight preferably 10 to 15 % by weight polyether acrylate, 10 to 50 % by weight preferably 25 to 40 % by weight reactive diluent, 0 to 10 % by weight preferably 3 to 6 % by weight photoinitiator, 0 to 30 % by weight pigments and 0 to 10 % by weight of other usual paint fillers; (c) optionally an adhesive layer, comprising a thermoplastic film or a radiation-curable formulation; and (d) optionally a removable layer.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft einen strahlenthärtbaren mehrschichtigen Überzug, bestehend aus a) ggf. einer Kunststoffolie; b) einer Schicht einer Überzugsmasse enthaltend 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 60 Gew.-% Urethanacrylat, 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% Polyetheracrylat, 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Reaktivverdünner, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Photoinitiator, 0 bis 30 Gew.-% Pigmente und 0 bis 10 Gew.-% weitere lackübliche Füllstoffe; c) ggf. einer Haftvermittlerschicht, bestehend aus einer thermoplastischen Folie oder einer strahlenthärtbaren Formulierung; d) ggf. einer abziehbaren Schicht.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

5

Strahlenhärter Überzug

Die vorliegende Erfindung betrifft einen wenigstens teilweise strahlenhärteren Lackfilm auf der Basis Urethanacrylate zur Beschichtung von Substraten.

In der DE-PS 2 346 424 wird die Herstellung von strahlungshärteren Massen, ausgehend von Acrylestern mehrwertiger Alkohole und sekundären, aliphatischen monofunktionellen Aminen, beschrieben. Diese Massen weisen den Nachteil verminderter Lagerstabilität auf. Die Anlagerung eines sekundären Amins führt außerdem zu einer Verminderung der Acrylesterfunktionalität des Moleküls und somit auch zu einer Verminderung der Vernetzungsmöglichkeiten für die strahlungsinduzierte Polymerisation.

Aus der DE 30 42 156 C2, ist eine übertragbare Lackfolie bekannt, bei der insbesondere Acrylatharzlacke auf einem Trägerfilm aufgebracht sind, von dem diese dann auf den zu lackierenden Hintergrund übertragen werden können, wobei eine wachsartige Trennschicht ein Ablösen von dem Trägerfilm erleichtern soll, während ein selbstklebender Klebstoff zum Aufkleben des Lacks verwendet wird (Sp. 4, Z. 31 ff.).

Aus dem deutschen Gebrauchsmuster G 81 30 861 ist ein mehrschichtiges Etikett bekannt, das aus einer dünnen und einer dicken Lackschicht besteht, beide elektronenstrahl-gehärtet und lösungsmittelfrei aufgetragen, wobei die beiden Lackschichten einen guten Farbkontrast aufweisen. Mittels eines

30

Lasers kann die obere Lackschicht durchbrannt werden, so daß die untere Lackschicht in Kontrastfarbe zur oberen sichtbar wird, als Schriftzug oder dergleichen. Aufgeklebt werden kann ein solches Etikett mittels eines Haftklebers, Heißklebers oder Reaktivklebers (S. 2, Z. 18), wobei Haftkleber
5 bevorzugt eingesetzt werden. Zum Lackieren von Oberflächen sind derartige Produkte jedoch weniger geeignet.

Aus der EP 230.364 B1 sind Verbundstoffe zum Übertragen von Anstrichstoffen bekannt, bei denen ein mindestens teilweise
10 wärmeaktivierbarer Klebstoff eingesetzt wird, mit spezifischem Glasumwandlungspunkt und Elastizitätsmodul. Nachteilig ist bei diesen Produkten, daß sie nicht strahlenhärtbar sind.

Auch die EP 283.651 B1 beschreibt Lackschichten und Lackfolien, bei denen
15 der Lack in mehreren Schichten auf eine strahlungsdurchlässige Kunststoffolie aufgebracht und durch Bestrahlung durch diese Folie hindurch gehärtet wird. Diese recht aufwendig ausgestalteten Lackfolien können mit einer Haftschrift (S. 4, Z. 22/23) versehen sein, die freie chemisch reaktive Gruppen und Kunstharz oder Kunststoff enthält, insbesondere mit einem
20 Gemisch aus Polyisocyanat und Hexamethylentetramin und einem OH-Gruppen haltigen PVC-Copolymerisat (S. 5, Z. 16-24). Die Nachteile solcher Produkte lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Uni-Farben erfordern einen Zweischichtaufbau,
- Deckschichten werden mit lösemittelhaltigen Lacken erzeugt,
- 25 - Druckschichten ebenfalls,
- Durch Walzenauftragsverfahren ist eine Vorzugsrichtung der Strukturierung unvermeidbar,

- es sind nicht alle Mattgrade erreichbar, da die Strukturierung über die -
- Deckschicht erzeugt wird und durch das Auftragen der Druck- und der transparenten Schicht nivelliert wird,
- die transparente Schicht wird besonders durch das Verfahren gegen
- 5 äußere Verschmutzung geschützt, d.h. es sind Reinraumbedingungen erforderlich.

Die EP 547.506 A1 beschreibt ein Verfahren zum Aluminium-Beschichten, wobei ein Mehrschicht-Verbund auf einer Trägerfolie aufgebaut wird. 10 Schließlich wird eine Kleberschicht aufgetragen (Sp. 4, Z. 45-53), basierend auf Epoxid, Polyester, Polyurethan, Acrylat, Harnstoff oder dergleichen, wobei auch genügend Vernetzer eingesetzt wird.

Aus der europäischen Patentanmeldung 047499 ist schließlich eine 15 strahlenhärtbare Beschichtungsmasse auf der Basis von aliphatischen Urethandiacrylaten bekannt. Lackfilme auf der Basis derartiger Überzugsmassen haben jedoch den Nachteil, daß stets ein Hilfsträger erforderlich ist, auf den der Film laminiert sein muß. Freitragende Lackfilmrollen können nicht erzeugt werden. Dies liegt insbesondere daran, daß alle 20 bisher bekannten strahlenhärtbaren Systeme hart und spröde sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, einen strahlenhärtbaren Überzug zur Verfügung zu stellen, der die geschilderten Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist. Insbesondere sollte 25 sich der Überzug als freier Lackfilm verarbeiten lassen, der von einem Substrat abziehbar ist und dabei ein gutes mechanisches Profil, insbesondere bezüglich Zugfestigkeit, Flexibilität und Dehnung aufweist. Außerdem soll die Überzugsmasse geeignet sein, auf flexiblen Substraten, vorzugsweise auf Glasfasern, aufgebracht zu werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß überraschend durch einen strahlenthärtbaren mehrschichtigen Überzug, bestehend aus

- 5 a) ggf. einer Kunststoffolie,
- b) einer Schicht einer Überzugsmasse enthaltend 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 60 Gew.-% Urethanacrylat, 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% Polyetheracrylat, 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Reaktivverdünner, 0 bis 10 Gew.-%, 10 vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Photoinitiator, 0 bis 30 Gew.-% Pigmente und 0 bis 10 Gew.-% weitere lackübliche Füllstoffanteile,
- c) ggf. einer Haftvermittlerschicht, bestehend aus einer thermoplastischen Folie oder strahlenthärtbaren Formulierung,
- 15 d) ggf. einer abziehbaren Schicht.

Im folgenden werden die einzelnen Bestandteile des strahlenthärtbaren Überzugs im Detail beschrieben:

20

Urethanacrylat

- 25 Die erfindungsgemäßen Urethanacrylate bestehen vorzugsweise aus 30 bis 45 Gew.-% Polyester, ganz besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Katalysatoren, 0,05 bis 0,1 Gew.-% Stabilisatoren, 10 bis 20, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% Hydroxyethylacrylat, 15 bis 25, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% Reaktivverdünner und 20 bis 35, vorzugsweise 25 bis 30 35 Gew.-% einer Diisocyanatkomponente.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester bestehen aus 50 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 65 Gew.-% Alkohol und 20 bis 50, vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-% Säure sowie 5 Gew.-% üblichen Hilfsstoffen.

5 .Die Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharze erfolgt in bekannter Weise durch Veresterung von mehrwertigen Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart geeigneter Katalysatoren. Anstelle der freien Säure können auch deren esterbildende Derivate eingesetzt werden. Für die Herstellung der Polyester geeignete Alkohole sind bei-

10 spielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol-1,2, Propylenglycol-1,3, Butandiol-1,2, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Neopentylglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol sowie Triole, wie z.B. Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und Tris-2-hydroxyethylisocyanurat.

15 Weiterhin sind cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclohexanole und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, aromatische Alkohole, wie 1,3-Xylylendiol sowie Phenole wie 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) geeignet.

Bevorzugt eingesetzt werden Mischungen von Trimethylpropan,

20 Triethylenglycol, Cyclohexandimethanol.

Geeignet sind auch zweiwertige aliphatische Alkohole, wie Hexandiol-1,4, Hexandiol-1,6, 2-Methylpentandiol-1,5, 2-Ethylbutandiol-1,4, Dimethylolcyclohexan, dreiwertige Alkohole, wie Trimethylolbutan,

25 vierwertige Alkohole, wie Pentaerythrit sowie höherwertige Alkohole, wie Di-(trimethylolpropan,Di-(pentaerythrit) und Sorbitol.

Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Phtalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure sowie deren veresterbare Derivate, wie z.B. die Anhydride,

30 soweit sie existieren, und die niederen Alkylester der genannten Säuren, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl- und Octylphthalate, -terephthalate und -isophthalate. Einsetzbar sind sowohl die Halbester, die

Dialkylester als auch Mischungen dieser Verbindungen. Einsetzbar sind auch die entsprechenden Säurehalogenide dieser Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure und Adipinsäure.

- 5 Für die Herstellung geeignet sind aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate, wie z.B. 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,2-Cyclohexandiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat) und Isophorondiisocyanat, Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen- und Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat sowie die in der
10 EP-A-204 161, Spalte 4, Zeilen 42 bis 49 beschriebenen, von Dimerfettsäuren abgeleiteten Diisocyanate.

Bevorzugt wird Isophorondiisocyanat an den hydroxyfunktionellen Polyester addiert.

- 15 Durch Addition von hydroxylgruppenhaltigen Acrylestern bzw. Methacrylestern, wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxybutylacrylat an isocyanatgruppenhaltige Mono- bzw. Oligomere werden die Polyurethanacrylate bzw. -methacrylate erhalten, die wie die Epoxy(meth)acrylate als Esterkomponente verwendet werden können.

20

- Damit bei der Additionsreaktion keine unerwünschte Polymerisation stattfindet, werden dem Reaktionsgemisch im allgemeinen Polymerisationsinhibitoren als Stabilisatoren zugesetzt. Zu den geeigneten Polymerisationsinhibitoren gehören bekannte Produkte, wie substituierte
25 Phenole, wie 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, Hydrochinone, wie Methylhydrochinone, und Thioether, wie Thiodiglykol oder Phenothiazin.

Polyetheracrylat

- 30 Das erfindungsgemäß verwendete Polyetheracrylat besteht aus 50 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 65 Gew.-% eines Polyetherpolyols, 20 bis 50

Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-% Acrylsäure und 5 Gew.-% üblichen Hilfsstoffen.

Vorzugsweise handelt es sich um Polyetherpolyole mit einer Schicht von 290
5 mg KOH/g, einem Molekulargewicht von 800 und einer Viskosität von 500 mPas.

Die hydroxylgruppenhaltigen Polyether, die mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert werden, werden durch Umsetzung von zwei-
10 und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z.B. Houben-Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963) erhalten. Die zum Einsatz gelangenden Etheralkohole weisen im allgemeinen einen Ethoxilierungsgrad von 10 bis 20, vorzugsweise 13 bis 17 auf. Vorzugsweise
15 kommt ethoxyliertes Erythrit mit einem Molekulargewicht von 500 bis 1000, vorzugsweise 700 bis 900 zum Einsatz. Ein Beispiel ist Pentaerythrit verethert mit 15 Etoxeinheiten

Reaktivverdünner

20 Die strahlenhärtbaren Überzüge können je nach Viskosität der Ester Reaktionsverdünner, vorzugsweise für den Einsatz in strahlenhärtbaren Überzügen bekannte copolymerisierbare Verbindungen enthalten z.B. (Meth)-Acrylsäureester, insbesondere Methyl(meth)acrylat,
25 Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Octadecenyl(meth)acrylat,
30 Phenoxyethylacrylat sowie die entsprechenden Ester der Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthal-, Croton-, Isocroton-, Vinylessig- und Itaconsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Monomere mit mehr als einer Doppelbindung

pro Molekül, z.B. Ethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Trimethylenglycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, 1,3-Butylenglycoldiacrylat, 1,4-Butylenglycoldiacrylat, 1,6-Hexamethylenglycoldiacrylat, 1,10-Decamethylenglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Pentaerythrittetraacyrylat und Pentaerythrittriacyrylat sowie die entsprechenden Methacrylate. In Betracht kommen auch die ethoxilierten oder propoxilierten Derivate sowie die in der EP-A-250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxybutylenstruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyldiacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist.

15

Durch den Zusatz ethylenisch ungesättigter Verbindungen werden die Viskosität und die Aushärtengeschwindigkeit des Überzugs sowie die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Beschichtung gesteuert, wie dies dem Fachmann geläufig ist und beispielsweise in der EP-A-223 086 beschrieben ist und auf die wegen weiterer Einzelheiten verwiesen wird.

Der in den erfindungsgemäßen Überzugsmassen üblicherweise in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugs, eingesetzte Photoinitiator variiert mit der zur Härtung der Beschichtungsmittel eingesetzten Strahlung (UV-Strahlung, Elektronenstrahlung, sichtbares Licht). Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Überzüge mittels UV-Strahlung gehärtet. In diesem Fall werden üblicherweise Photoinitiatoren auf Ketonbasis eingesetzt, beispielsweise Acetophenon, Benzophenon, Diethoxyacetophenon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, Hydroxypropylphenylketon, m-Chloroacetophenon, Propiophenon, Benzoin, Benzil, Benzildimethylketal,

Anthrachinon, Thioxanthon und Thioxanthon-Derivate und Triphenylphosphin u.ä. sowie Mischungen verschiedener Photoinitiatoren.

Weitere Zusatzstoffe

5

Außerdem können die Überzüge ggf. noch Pigmente und lackübliche Füllstoffe, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Erstere werden in Mengen von 0 bis 30 Gew.-% eingesetzt. Der Anteil an lacküblichen Füllstoffen beträgt 0 bis 10 Gew.-%. Hilfs- und Zusatzstoffe werden
10 üblicherweise in einer Menge von 0 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugs, eingesetzt. Beispiele für derartige Stoffe sind Verlaufsmittel, Weichmacher (z.B. Extender, wie Talkum, Schwerspat, Aluminiumsilikat, Dolomit, Entschäumer und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, Mattierungsmittel in
15 üblichen Mengen) sowie insbesondere Haftvermittler. Als Haftvermittler werden dabei Alkoxysilane, wie beispielsweise N- β -Aminoethyl-, -Aminopropyltrimethoxysilan, -Aminopropyltrimethoxysilan, N-Methyl- β -aminopropyltrimethoxysilan oder triaminomodifiziertes Propyltrimethoxysilan (z.B. Haftvermittler DYNASLYAN^R, "Typ TRIAMO", Handelsprodukt der
20 Dynamit Nobel Chemie) eingesetzt.

Als zusätzliche Haftvermittler können 0 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% eines carboxyfunktionellen (Meth)acrylsäureesters verwendet werden. Beispiele sind β -carboxyethylacrylat und EBECRYL 169 oder 170 zu
25 beziehen über UCB, S.A., Drogenbos, Belgien.

Anwendung der Überzugsmasse

Die Härtung der Lackfilme wird mittels Strahlung, bevorzugt mittels UV-
30 Strahlung durchgeführt. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z.B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations für Printing Inks, Coatings and Paints, SITA

Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984) und bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

5 Die Überzüge eignen sich zur Beschichtung verschiedener Substrate, beispielsweise Glas-, Holz-, Metall- und Kunststoffoberflächen. In einer besonderen Ausführungsform werden sie zur Beschichtung von Glasoberflächen, u.a. von optischen Glasfasern, eingesetzt.

10 Die Überzugsmittel können durch Spritzen, Walzen, Fluten, Tauchen, Rakeln, Streichen, Gießen oder durch Vakumat-Applikation auf das Substrat, aufgebracht werden.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum Beschichten einer Glasoberfläche, bei dem ein strahlenhärtbarer Überzug aufgebracht und mittels UV- oder Elektronenstrahlung gehärtet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Teil des strahlenhärtbaren Überzugs der erfindungsgemäße Überzug eingesetzt wird.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch für die Beschichtung von optischen Glasfasern geeignet.

25 Die erfindungsgemäßen Überzüge können dabei als Decklack einer Zweischichtlackierung auf die Glasfasern aufgebracht werden.

Bei der Verwendung des Überzugs als Decklack weisen die ausgehärteten Beschichtungen üblicherweise einen E-Modul-Wert (bei 2,5 %-Dehnung und Raumtemperatur) von 500 bis 1000 MPa auf.

30 Die erfindungsgemäßen Überzüge zeichnen sich durch eine hohe Glasübergangstemperatur, hohe mechanische Schutzwirkung durch große Zugfestigkeit und hohes E-Modul, guten Schutz gegen Wasser durch geringe

Wasserabsorption bzw. geringe, im Wasser extrahierbare Anteile sowie hohe mögliche Verarbeitungsgeschwindigkeit aufgrund hoher Reaktivität.

Mehrschichtige Überzugsmasse

5

In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Überzüge aber auch in Form freier Lackfilme hergestellt werden. In der Regel handelt es sich hierbei um Produkte, bei denen der Lackfilm im Verbund mit anderen flexiblen Schichten als Rolle
10 lieferbar ist.. Im Gegensatz zu den bisherigen strahlengehärteten Lackformulierungen weisen die Filme eine ausreichende Flexibilität auf, so daß es beim Auftrag nicht zu Brüchen der Lackfolie kommen kann.

Zur Herstellung der freien Lackfilme wird der erfindungsgemäße Überzug
15 auf eine Kunststoffolie aufgebracht.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der erfindungsgemäße Überzug zum Beschichten von Holz bzw. Spanplatten verwendet werden. In der Regel werden hier die beschriebenen freien
20 Lackfilme verwendet. Der mehrschichtige Aufbau der erfindungsgemäß einsetzbaren Lackfolien kann den anliegenden Figuren 1 bis 4 entnommen werden.

Gemäß Figur 1 befindet sich der erfindungsgemäße Überzug 1 auf einer
25 Kunststoffolie 2. Diese Kunststoffschicht dient gleichzeitig als Haftvermittler zum Substrat 4.

Gemäß Figur 2 befindet sich die Kunststoffolie 2 auf dem erfindungsgemäßen Überzug 1 aufgetragen. Der Überzug 1 liegt direkt auf dem Substrat 4.

30

Gemäß Figur 3 befindet sich der Überzug auf einer Kunststoffolie 2. Zugleich ist dieser mit einer transparenten Kunststoffolie 3 überzogen. Die Kunststoffolie 2 dient als Haftvermittlerschicht zum Substrat 4.

- 5 In Figur 4 befindet sich die (teil) gehärtete Überzugsschicht 1a auf Schicht 1b. Schicht 1b dient als Haftvermittlerschicht zum Substrat 4

Die Folien gemäß den Figuren 1 bis 4 werden wie folgt hergestellt:

10 Figur 1

1. Ausstreichen des erfindungsgemäßen Überzugs 1 auf einer strukturierten Polyethylenterephthalat-Folie,
 2. Aushärtung der Überzugsmasse mittels UV- oder Elektronenstrahlen,
 3. Aufbringen einer Haftvermittlerfolie 2 mit darüberliegender ausgehärteter Überzugsmasse, abgedeckt durch die Polyethylenterephthalat-Folie, auf das
- 15 Substrat 4,

Figur 2

1. Ausstreichen einer UV- oder elektronenstrahlhärtbaren Haftmasse auf eine
- 20 Kunststoffolie 2,
2. Aushärtung der dekorativen Haftmasse 1 mittels UV- oder Elektronenstrahlen,
 3. Aufbringen des Verbundes auf das Substrat 4.

25 Figur 3

1. Ausstreichen einer UV- oder elektronenstrahlhärtbaren dekorativen Haftmasse 1 auf eine Kunststoffolie 3
 2. Aushärten der dekorativen Haftmasse 1 mittels UV- oder Elektronenstrahlen
- 30 3. Aufbringen einer Haftvermittlerfolie 2 mit darüberliegendem Verbund aus der dekorativen Haftmasse 1, abgedeckt durch die Kunststoffolie 3, auf das Substrat 4.

Figur 4

1. Ausstreichen des erfindungsgemäßen Überzugs 1a auf eine strukturierte PETP-Folie
- 5 2. Anhärten der Überzugsmasse mittels UV- oder Elektronenstrahlen
3. Ausstreichen einer UV- oder elektronenstrahlhärtbaren Haftmasse 1b auf die angehärtete Überzugsmasse 1a
4. Aushärten des Verbunds mittels UV- oder Elektronenstrahlen
5. Aufbringen des Verbundes auf ein Substrat 4
- 10 6. Entfernen der PETP-Folie.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Träger können aus verschiedenen Materialien sein, vor allem Polyester.

- 15 Bevorzugt eingesetzte Polyester sind Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat sowie Polyester auf Basis von Terephthalsäure, Ethylen- und Butylenglycol. Geeignet sind aber auch andere Polyester auf Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthalsäure und verschiedener Polyole wie z.B. Polyethylenglycol und Polytetramethylenglycole unterschiedlichen Polymerisationsgrades.
- 20

Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind Hostaphan^R, Melinex^R und Hostadur^R, Ultradur^R.

- 25 Als Beispiel für ein geeignetes Handelsprodukt auf Polyurethanbasis sei Elastolan^R der Firma BASF AG genannt.

Haftvermittler

- 30 Haftvermittlerfolien können sowohl aus Copolymeren, Terpolymeren, Pfcopolymeren und Ionomeren bestehen, mit der Maßgabe, daß sie

Carboxyl- oder Anhydridgruppen oder Gruppen, die zu Carboxylgruppen hydrolysierbar sind, aufweisen und daß der Schmelzindex der Polymeren gemessen bei 190°C und einer Belastung von 2,16 kg zwischen 0,1 und 30 g/10 min, bevorzugt zwischen 0,2 und 25 g/10 min und besonders bevorzugt
5 zwischen 0,5 und 20 g/10 min liegt.

Geeignete Co- bzw. Terpolymere sind herstellbar durch Copolymerisation von Ethylen mit α , β -ungesättigten Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure und
10 Fumarsäure, den entsprechenden Anhydriden oder den entsprechenden Estern oder Halbestern mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkoholrest wie z.B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylester der aufgeführten Säuren. Ebenfalls einsetzbar sind auch die entsprechenden Salze der aufgeführten Carbonsäuren, etwa die
15 Natrium-, Kalium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Zink- und Ammoniumsalze. Bevorzugt eingesetzt werden die Carbonsäuren und ihre Anhydride.

Weiterhin können bei der Copolymerisation noch weitere, mit Olefin, vorzugsweise Ethylen und Propylen und den ungesättigten Carbonylverbindungen copolymerisierbare Monomere eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise α -Olefine mit 3 bis 10 C-Atomen, Vinylacetat und Vinylpropionat.
20

Die Mengen der eingesetzten Monomeren werden dabei so gewählt, daß das entsprechende Polymer einen Carboxylgruppengehalt von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, aufweist und daß der Gehalt an Olefineinheiten im Polymer bis zu 99,9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 75 und 95 Gew.-%, beträgt.
25

Geeignete Pfropfcopolymere sind herstellbar durch Pfropfung von mindestens einem Polymeren aus der Gruppe der Polyolefine mit bis zu
30

- 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, mindestens eines Monomeren aus der Gruppe der α , β -ungesättigten Carbonsäuren, deren Anhydride, deren Estern oder Salzen in Gegenwart oder Abwesenheit von Peroxiden. Beispiele von geeigneten Polyolefinen sind die bereits bei der Beschreibung der Deckschichten dieser Beschreibung aufgeführten Polyolefine. Beispiele für geeignete Carbonylverbindungen sind die oben bei der Beschreibung der Haftvermittler auf Copolymerbasis ausgeführten Carbonylverbindungen.
- 10 Die als Haftvermittlerschicht eingesetzten Ionomeren sind herstellbar durch die bereits oben beschriebene Copolymerisation von Ethylen und ggf. weiteren Monomeren mit Salzen α , β -ungesättigten Carbonsäuren oder durch partielle Neutralisation von den bereits oben beschriebenen carbonsäurehaltigen Co-, Ter- und Pfropfpolymeren mit Salzen, Oxiden und
- 15 Hydroxiden von Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Zink und Ammonium. Die Neutralisation kann in der Schmelze oder in der Lösung durchgeführt werden. Die Menge an basischer Verbindung wird dabei so gewählt, daß der Neutralisationsgrad des Polymers zwischen 0,1 und 99 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 75 % und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1
- 20 und 40 % liegt.

Es kommen auch Haftvermittler auf Polyurethanbasis in Frage.

- Sowohl die Haftvermittlerschicht als auch die thermoplastische Kunststofffolie können noch übliche Additive wie z.B. innere und äußere Gleitmittel, Antiblockmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmente, Kristallisationshilfsmittel und dergleichen enthalten. Diese Additive werden in den für die Herstellung, Verarbeitung, Konfektionierung und Anwendung notwendigen Mengen in Form von Pulver, Puder, Perlen oder einem direkt in dem entsprechenden Polymer eingearbeiteten Konzentrat eingesetzt. Nähere
- 25 Angaben zu den üblicherweise eingesetzten Mengen und Beispiele für geeignete Additive sind beispielsweise dem Gächter-Müller, Kunststoffadditive,
- 30

Carl-Hanser-Verlag zu entnehmen. Bevorzugt werden diese Additive in die thermoplastische Kunststoffschicht eingearbeitet.

Im folgenden werden die erfindungsgemäß eingesetzten Lacke unter
5 Bezugnahme auf die Beispiele näher beschrieben.

Beispiel 1

39,8 Teile des erfindungsgemäßen Urethanacrylats, 80 %ig in
10 Phenoxyethylacrylat, 9,9 Teile acryliertes Polyol, 14,9 Teile Isobornylacrylat,
9,9 Teile ethoxyliertes Pentaerythrit-Tetracrylat, 24,9 Teile TiO₂-Pigment,
0,3 Teile Emulgator, 0,3 Teile Dispergierhilfsmittel.

Die Komponenten werden in den lacktechnisch üblichen Behältern
15 eingewogen und mit einer Dissolver vermennt.

Beispiel 2

61,5 Teile des erfindungsgemäßen Urethanacrylats werden in einem Kessel
20 vorgelegt und bei 50°C mit 13,4 Teilen Polyetheracrylat gemischt. Bei 50°C
werden 7,2 Teile Vinylcarbolactan, 10 Teile Isobornylacrylat, in der
angegebenen Reihenfolge eingerührt.

Die folgenden Verfahrensschritte werden unter Ausschluß direkten
25 Sonnenlichteinfalls durchgeführt. Bei 50°C 4 Teile aliphatisches
Urethanacrylat eingerührt. Anschließend wird mit 3,4 Teilen
Isobornylacrylat. Anschließend wird auf eine Viskosität von 6.900 +/- 1.500
mPaS (23°C) eingestellt. Die Harzlösung wird noch eine Stunde bei 50°C
intensiv gerührt, warm über 1 µm Filter filtiert und abgefüllt.

30

Beispiel 3

64,9 Teile aromatisches Urethanacrylat werden in einem Kessel vorgelegt. Bei 50°C werden 6 Teile Vinylcaprolactam, 3,8 Teile Tripropylenglycoldiacrylat und 16 Teile Hexandioldiacrylat in der angegebenen Reihenfolge eingerührt. Die folgenden Verfahrensschritte werden unter Ausschluß direkten Sonnenlichteinfalls durchgeführt:

Bei 50°C werden aliphatische Urethanacrylate eingerührt (4 Teile) und mit 4,8 Teilen Hexandioldiacrylat auf eine Viskosität von 6.500 +/- 1.500 mPaS eingestellt.

Die Harzlösung wird noch eine Stunde bei 50°C intensiv gerührt und über einen 1 µm Filter filtriert und abgefüllt.

Beispiel 4

55 Teile des erfindungsgemäßen Urethanacrylats werden in einem Kessel vorgelegt und bei 50°C mit einem aliphatischen Urethanacrylat (8 Teile) gemischt. Bei 50°C werden 5,5 Teile Tripropylenglycoldiacrylat, 7 Teile Vinylcaprolactam, 16 Teile Isobornylacrylat in der angegebenen Reihenfolge eingerührt.

Unter Ausschluß von direktem Sonnenlichteinfall werden bei 50°C 4 Teile aromatisches Isobornylacrylat in der angegebenen Reihenfolge eingerührt. Unter Ausschluß von direktem Sonnenlichteinfall werden bei 50°C 4 Teile aromatisches Urethanacrylat eingerührt und mit 4 Teilen Isobornylacrylat auf eine Viskosität von 7.500 +/- 1.500 mPaS eingestellt. Die Harzlösung wird noch bei 50°C eine Stunde gerührt, warm über einen 1 µm Filter abfiltriert und abgefüllt.

Beispiel 5

54,3 Teile des erfindungsgemäßen Urethanacrylats werden in einem Kessel vorgelegt und bei 50°C mit 7,9 Teilen aliphatischem Urethanacrylat gemischt. Bei 50°C werden 5,3 Teile Tripropylenglycoldiacrylat, 7 Teile Vinylcaprolactam, 17 Teile Isobornylacrylat in der angegebenen Reihenfolge
5 eingerührt. Unter Ausschluß von Sonnenlicht wird bei 50°C ein Photoinitiator eingerührt (4 Teile) und mit 4 Teilen Isobornylacrylat auf eine Viskosität von 7.500 +/- 1.500 mPaS eingestellt.

Die Harzlösung wird noch eine Stunde bei 50°C intensiv gerührt, warm über
10 einen 1 µm Filter abfiltriert und abgefüllt.

B. Haftvermitteler

Beispiele für Haftvermittler

15 2) Beschreibung der strahlenhärtbaren Haftmasse

a) 62,5% Epoxiacrylat UVE-150 Crodamer® (Croda Resins)

16,7% Ethoxy-ethoxy-ethylacrylat (z.B. Cray Valley)

4,2% b-Carboxy-ethylacrylat (z.B. UCB)

20 20,8% Titandioxid

b) 68,0% Ebecryl®745

4,0% b-Carboxy-ethylacrylat

8,0% Ethoxy-ethoxy-ethylacrylat

25 20,0% Titandioxid

c) 40% aliphatisches Urethanacrylat Ebecryl®230

55% Isobornylacrylat

5% b-Carboxyethylacrylat

30

d) 30% aliphatisches Urethanacrylat Ebecryl®230

20% tertiär Butylcyclohexylacrylat

25% Ethylhexylacrylat
20% Titandioxid
5% b-Carboxyethylacrylat

- 5 e) 70% Ethylhexylacrylat
25% tertiär Butylcyclohexylacrylat
5% b-Carboxyethylacrylat

Haftung insbesondere auf Holz verbessert durch Zugabe von 1-10%

- 10 Isocyanat-, Uretdion- Verbindungen

f) 75% Crodamer UVE 150
5% b-Carboxy-ethylacrylat
20% Ethoxy-ethoxy-ethylacrylat

- 15 g) 60% aliphatisches Urethanacrylat Laromer[®]8739 (BASF)
4% 5% b-Carboxy-ethylacrylat
16% Ethoxy-ethoxy-ethylacrylat
20% Titandioxid

- 20 h) 60% aromatisches Urethanacrylat Ebecryl[®]1259 (UCB)
5% Ebecryl[®]375
10% Hexandioldiacrylat (HDDA)
10% Phenoxyethylacrylat (POEA)
15% OTA 480 (UCB)

25

i) 35% Ebecryl[®]1259
5% Ebecryl[®]375
10% HDDA
10% POEA

30

15% OTA 480
25% Titandioxid

- j) 7,5% aromatisches Epoxyacrylat Caromer[®] (BASF)
27,5% Crodamer UVE 150
1,6% Disperbyk 110 (Byh Chemie)
9,8% Hydroxyethylmethacrylat
5 13,6% Phenoxylethylacrylat
40% Titandioxid

5

Ansprüche:

1. Strahlenhärtbarer mehrschichtiger Überzug, bestehend aus
 - 10 a) ggf. einer Kunststoffolie,
 - b) einer Schicht einer Überzugsmasse enthaltend 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 60 Gew.-% Urethanacrylat, 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% Polyetheracrylat, 10 bis 50 Gew.-%, 15 vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Reaktivverdünner, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Photoinitiator, 0 bis 30 Gew.-% Pigmente und 0 bis 10 Gew.-% weitere lackübliche Füllstoffe.
 - 20 c) ggf. einer Haftvermittlerschicht, bestehend aus einer thermoplastischen Folie oder einer strahlenhärtbaren Formulierung.
 - d) ggf. einer abziehbaren Schicht.
- 25 2. Überzug nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktivverdünner Vinylca-prolactam, Tripropylenglycoldiacrylat, Hexandioldiacrylat oder Isobornylacrylat und/oder Trimethylolpropantriacyrylat, Pentaerythritetra-
30 acrylat oder ethoxilierte oder propoxilierte Derivate enthält.
3. Überzug nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

- d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Urethanacrylat aus 30 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-% Polyester, 0,01 bis 0,1 Gew.-% Katalysator, 0,05 bis 0,1 Gew.-% Stabilisator, 10 bis 20, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-% Acrylsäure, 15 bis 20 Gew.-%
5 vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-%
Reaktivverdünner und 20 bis 35, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-%
Diisocyanatkomponenten besteht.
4. Überzug nach Anspruch 3,
10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Polyester aus 50 bis
75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 65 Gew.-% Alkohol und 20 bis 50, vorzugsweise bis 30 bis 45 Gew.-% Säure sowie 5 Gew.-% üblichen Hilfsstoffen besteht.
- 15 5. Überzug nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyetheracrylat aus
50 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 65 Gew.-%, eines Polyetherpolyols,
20 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-% Acrylsäure und 5 Gew.-% üblichen Hilfsstoffen besteht.
6. Überzug nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Polyetherpolyol aus einem ethoxyliertem Erythrit mit einem Molekulargewicht von 500 bis 1000, vorzugsweise 700 bis 900 besteht.
7. Überzug nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
30 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% eines carboxyfunktionellen (Meth)acrylesters zusätzlich als Haftvermittler enthält.

8. Strahlenhärtbarer mehrschichtiger Überzug nach einem der Ansprüche 1-6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht
aus der strahlenhärtbaren Überzugsmasse gemäß einem der
5 Ansprüche
1 bis 5 besteht.
9. Strahlenhärtbarer mehrschichtiger Überzug nach einem der
Ansprüche 1-7,
10 dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht
aus
Copolymeren, Terpolymeren, Propfpolymeren oder Ionomeren
besteht,
die Carboxyl- oder Anhydridgruppen oder Gruppen, die zu
15 Carboxylgruppen hydrolysierbar sind, aufweisen.
10. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzugs nach
einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
20
a) die strahlenhärtbare Überzugsmasse auf eine Kunststoffolie
aufgebracht,
b) die mittels UV- oder Elektronenstrahlung gehärtet,
25
c) ggf. eine Haftvermittlerschicht aufgebracht und
d) eine abziehbare Schicht aufgetragen wird.
- 30 11. Verfahren zum Beschichten eines Substrats, bei dem eine
strahlenhärtbare Überzugsmasse aufgebracht und mittels UV- oder
Elektronenstrahlung gehärtet wird,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Überzugsmasse
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 eingesetzt wird.

12. Optische Glasfaser,
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß sie mit der
Überzugsmasse
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 beschichtet ist.
13. Verwendung der Überzugsmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9
10 zur Beschichtung von Metall, Kunststoff, Papier, Pappe, Holz, Glas
und Glasfaser.

Fig. 1

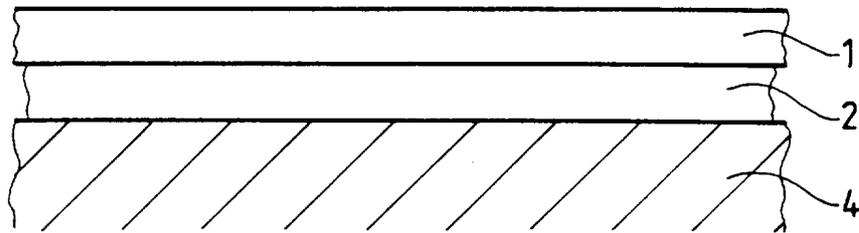


Fig. 2

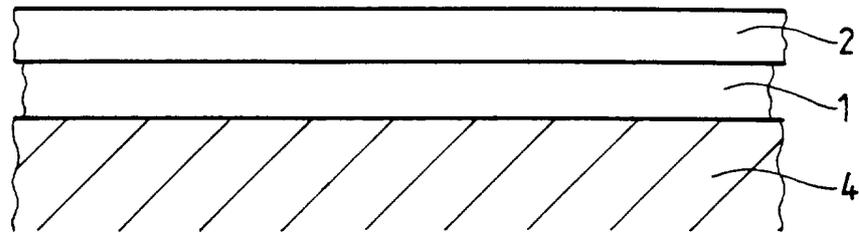


Fig. 3

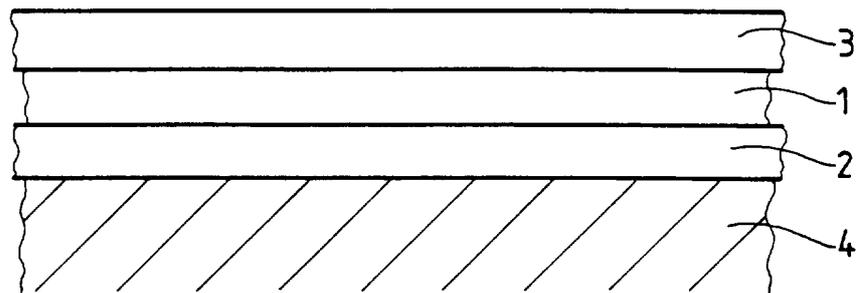
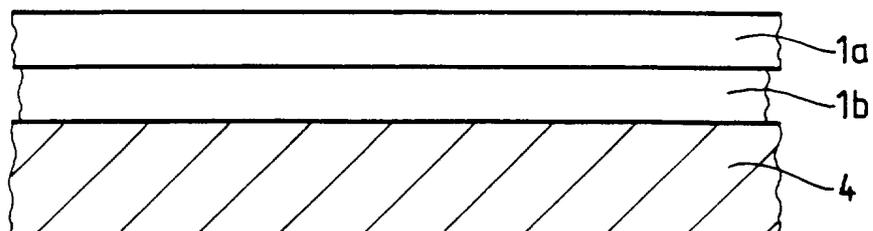


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/04198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C25/02 C08F290/06 B32B27/08

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 6 C03C C08F B32B

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 565 798 (BORDEN) 20 October 1993 ---	1-13
A	US,A,5 146 531 (SHUSTACK) 8 September 1992 ---	1-13
A	WO,A,90 06289 (BASF LACKE + FARBEN) 14 June 1990 ---	1-13
A	EP,A,0 551 568 (BASF) 21 July 1993 ---	1-11,13
A	EP,A,0 283 651 (ALKOR) 28 September 1988 cited in the application ---	1-11,13
A	EP,A,0 445 570 (GENERAL ELECTRIC) 11 September 1991 -----	1-11,13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 1997

Date of mailing of the international search report

10.02.97

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

Andriollo, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/04198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-565798	20-10-93	US-A- 5352712	04-10-94
		CA-A- 2082613	17-10-93
		EP-A- 0745570	04-12-96
		JP-A- 5306147	19-11-93
		US-A- 5536529	16-07-96

US-A-5146531	08-09-92	US-A- 5536529	16-07-96
		US-A- 5352712	04-10-94
		CA-A- 1321671	24-08-93
		JP-A- 8059302	05-03-96

WO-A-9006289	14-06-90	DE-A- 3840644	07-06-90
		AU-B- 624196	04-06-92
		AU-A- 4512189	26-06-90
		CA-A- 2004407	02-06-90
		EP-A- 0446222	18-09-91
		FI-B- 96432	15-03-96
		JP-B- 7076120	16-08-95
		JP-T- 3505197	14-11-91
		LT-A,B 529	25-11-94
		SG-A- 81094	25-11-94

EP-A-551568	21-07-93	US-A- 5262464	16-11-93

EP-A-283651	28-09-88	DE-A- 3708908	29-09-88

EP-A-445570	11-09-91	AU-B- 642211	14-10-93
		AU-A- 7205591	05-09-91
		DE-D- 69119270	13-06-96
		JP-A- 4220411	11-08-92
		US-A- 5162390	10-11-92
		US-A- 5227240	13-07-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04198

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C03C25/02 C08F290/06 B32B27/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C03C C08F B32B

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 565 798 (BORDEN) 20.Oktober 1993 ---	1-13
A	US,A,5 146 531 (SHUSTACK) 8.September 1992 ---	1-13
A	WO,A,90 06289 (BASF LACKE + FARBEN) 14.Juni 1990 ---	1-13
A	EP,A,0 551 568 (BASF) 21.Juli 1993 ---	1-11,13
A	EP,A,0 283 651 (ALKOR) 28.September 1988 in der Anmeldung erwähnt ---	1-11,13
A	EP,A,0 445 570 (GENERAL ELECTRIC) 11.September 1991 -----	1-11,13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Januar 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10.02.97

Name und Postanschrift der Internationale 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

Andriollo, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04198

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-565798	20-10-93	US-A- 5352712	04-10-94
		CA-A- 2082613	17-10-93
		EP-A- 0745570	04-12-96
		JP-A- 5306147	19-11-93
		US-A- 5536529	16-07-96

US-A-5146531	08-09-92	US-A- 5536529	16-07-96
		US-A- 5352712	04-10-94
		CA-A- 1321671	24-08-93
		JP-A- 8059302	05-03-96

WO-A-9006289	14-06-90	DE-A- 3840644	07-06-90
		AU-B- 624196	04-06-92
		AU-A- 4512189	26-06-90
		CA-A- 2004407	02-06-90
		EP-A- 0446222	18-09-91
		FI-B- 96432	15-03-96
		JP-B- 7076120	16-08-95
		JP-T- 3505197	14-11-91
		LT-A,B 529	25-11-94
		SG-A- 81094	25-11-94

EP-A-551568	21-07-93	US-A- 5262464	16-11-93

EP-A-283651	28-09-88	DE-A- 3708908	29-09-88

EP-A-445570	11-09-91	AU-B- 642211	14-10-93
		AU-A- 7205591	05-09-91
		DE-D- 69119270	13-06-96
		JP-A- 4220411	11-08-92
		US-A- 5162390	10-11-92
		US-A- 5227240	13-07-93
