



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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/32, 18/73, 18/75, 18/38	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/49746 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Dezember 1997 (31.12.97)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT97/00138 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juni 1997 (19.06.97) (30) Prioritätsdaten: A 1132/96 26. Juni 1996 (26.06.96) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ISO-VOLTA ÖSTERREICHISCHE ISOLIERSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Industriezentrum NÖ-Süd, A-2355 Wiener Neudorf (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HORVATH, Michael [AT/AT]; Ziegelhofstrasse 32-34/9/13, A-1220 Wien (AT). WEHRMANN, Felix [AT/AT]; Obkirchergasse 41/6, A-1190 Wien (AT). WEISS, Josef [AT/AT]; Rochusgasse 15/12, A-1030 Wien (AT). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BY, CA, CN, CZ, EE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, 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. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT97/00138 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juni 1997 (19.06.97) (30) Prioritätsdaten: A 1132/96 26. Juni 1996 (26.06.96) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ISO-VOLTA ÖSTERREICHISCHE ISOLIERSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Industriezentrum NÖ-Süd, A-2355 Wiener Neudorf (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HORVATH, Michael [AT/AT]; Ziegelhofstrasse 32-34/9/13, A-1220 Wien (AT). WEHRMANN, Felix [AT/AT]; Obkirchergasse 41/6, A-1190 Wien (AT). WEISS, Josef [AT/AT]; Rochusgasse 15/12, A-1030 Wien (AT).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BY, CA, CN, CZ, EE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, 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. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT97/00138 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juni 1997 (19.06.97) (30) Prioritätsdaten: A 1132/96 26. Juni 1996 (26.06.96) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ISO-VOLTA ÖSTERREICHISCHE ISOLIERSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Industriezentrum NÖ-Süd, A-2355 Wiener Neudorf (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HORVATH, Michael [AT/AT]; Ziegelhofstrasse 32-34/9/13, A-1220 Wien (AT). WEHRMANN, Felix [AT/AT]; Obkirchergasse 41/6, A-1190 Wien (AT). WEISS, Josef [AT/AT]; Rochusgasse 15/12, A-1030 Wien (AT).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BY, CA, CN, CZ, EE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, 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. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: COATING SYSTEM AND ITS USE FOR PRODUCING POLYURETHANE ACRYLATE SURFACE COATINGS FOR LAMINATED SHEETS (54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSSYSTEM SOWIE DESSEN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHANACRYLAT-OBERFLÄCHENBESCHICHTUNGEN AN SCHICHTPRESSSTOFFPLATTEN (57) Abstract A coating system consists of a resin component, a hardening component and additives. The resin component contains (meth)acrylic double bonds and at least two reactive hydroxyl groups, and the hardening component consists of a multifunctional, at least bifunctional isocyanate. The proportions of resin and hardening component in the coating system are stoichiometric. The coating system is suitable for producing laminated sheets with a surface layer of progressively hardened polyurethane acrylate. During a first hardening stage, the free hydroxyl groups of the resin component cross-link with the isocyanate groups of the hardening component, forming an urethane acrylate prepolymer which contains (meth)acrylic double bonds. In the second hardening stage, the (meth)acrylic double bonds continue to cross-link, forming the urethane acrylic polymer coating of the sheet surface. This progressive cross-linking reaction may be controlled by altering the reaction parameters, such as pressure, temperature, choice of additives and chemical constitution of the hardening component. (57) Zusammenfassung Es wird ein Beschichtungssystem bestehend aus einer Harz-, einer Härterkomponente sowie Zusatzstoffen angegeben, wobei die Harzkomponente sowohl (meth)acrylische Doppelbindungen als auch mindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen enthält und die Härterkomponente aus einem mehrfach funktionellen, mindestens difunktionellen Isocyanat besteht. Harz- und Härterkomponente liegen im Beschichtungssystem in stöchiometrischen Mengenverhältnissen vor. Das Beschichtungssystem eignet sich ferner zur Herstellung von Schichtpressstoffplatten mit einer Plattenoberflächenschicht aus ausgehärtetem Polyurethanacrylat. Die Aushärtung erfolgt stufenweise. In der ersten Stufe findet eine Vernetzungsreaktion der freien Hydroxylgruppen der Harzkomponente mit den Isocyanatgruppen der Härterkomponente unter Ausbildung eines (meth)acrylische Doppelbindungen enthaltenden Urethanacrylatpräpolymeren statt. In der zweiten Stufe erfolgt eine weitere Vernetzungsreaktion der (meth)acrylischen Doppelbindungen unter Ausbildung der Urethanacrylpolymer-Beschichtung der Plattenoberfläche. Die stufenweise Vernetzungsreaktion ist durch die Reaktionsparameter wie Druck, Temperatur, Wahl der Zusatzstoffe sowie der chemischen Konstitution der Härterkomponente steuerbar.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Beschichtungssystem sowie dessen Verwendung zur Herstellung von
Polyurethanacrylat-Oberflächenbeschichtungen an
Schichtpreßstoffplatten

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungssystem bestehend aus einer Harz-, einer Härterkomponente und Zusatzstoffen sowie dessen Verwendung zur Herstellung von Schichtpreßstoffplatten mit einer im wesentlichen aus Polyurethanacrylaten bestehenden Oberflächenbeschichtung.

Stand der Technik

Es ist bekannt, Schichtpreßstoffplatten für Innen- oder Außenanwendungen im Bausektor einzusetzen, wobei an die Plattenoberfläche hohe Anforderungen betreffend die mechanischen Eigenschaften wie Oberflächenhärte und Kratzbeanspruchung gestellt werden. An Schichtpreßstoffplatten für die Außenanwendung werden zusätzlich hohe Anforderungen hinsichtlich UV- und Witterungsbeständigkeit gestellt.

Gemäß der EP-A-166653 wird eine Schichtpreßstoffplatte mit verbesserter Kratzbeanspruchung, nämlich von mindestens 2 Newton, angegeben, die an ihrer Plattenoberfläche eine durch Strahlung ausgehärtete Acrylharzschicht aufweist. Zur Herstellung dieser Platten wird die äußerste Trägermaterialbahn, beispielsweise eine bedruckte Dekorpapierbahn, einseitig mit polymerisierbaren Acrylharzen beschichtet, sodaß ein geschlossener Harzfilm entsteht. Dieser Film wird anschließend bei Raumtemperatur Elektronenstrahlen ausgesetzt, wodurch eine radikalische Vernetzungsreaktion des Acrylharzes stattfindet. Anschließend wird dieser vernetzte Acrylharzfilm als äußerste Lage mit einem für Schichtpreßstoffplatten üblichen Preßstapel bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur verpreßt.

Dieses Verfahren ist nun vom Apparate-technischen Standpunkt insofern aufwendig, da eine relativ kompliziert aufgebaute

Elektronenstrahlungsquelle notwendig ist, um die gewünschte Oberflächenhärte der Acrylharzschicht zu erreichen.

Ferner ist der vernetzte Acrylharz-Film bei diskontinuierlichen Preßvorgängen insofern schwer zu handhaben, da dieser beim Verschlichten des Preßstapels leicht einrollt und schüsselt. Dieser Effekt beruht auf einer durch die Strahlungspolymerisation ausgelösten, hohen Acrylatvernetzungsichte, welche wiederum mit einer Materialschrumpfung des Acrylatpolymeren verbunden ist.

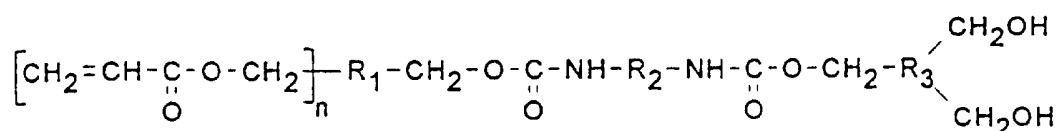
Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen.

Darstellung der Erfindung

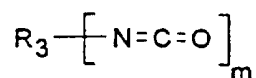
Die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe besteht nun darin, ein Beschichtungssystem der eingangs genannten Art anzugeben, mit welchem in einem leicht durchführbaren Verfahren Trägermaterialien beschichtet und mit einem für Schichtpreßstoffplatten üblichen Preßstapel verpreßt werden können, sodaß eine witterungsbeständige Oberflächenbeschichtung mit zufriedenstellender Oberflächenhärte und Kratzbeanspruchung gebildet wird.

Erfindungsgemäß wird ein Beschichtungssystem bestehend aus einer Harz- und einer Härterkomponente sowie Zusatzstoffen vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Harzkomponente sowohl freie, reaktive (meth)acrylische Doppelbindungen als auch zumindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen pro Molekül enthält und daß die Härterkomponente aus einem mehrfach funktionellen, mindestens difunktionellen Isocyanat besteht, wobei die Harz- und die Härterkomponente in stöchiometrischen Mengenverhältnissen vorliegen.

Das erfindungsgemäße Beschichtungssystem zeigt ferner den Vorteil auf, daß die Harzkomponente die allgemeine Formel



aufweist, worin R_1 eine Alkyl- oder aliphatische Polyether- bzw. Polyestergruppe, R_2 und R_3 aliphatische oder cycloaliphatische Gruppen bedeuten und $n = 2-6$, bevorzugt 3-5, ist, und daß die Härterkomponente ein Isocyanat der allgemeinen Formel

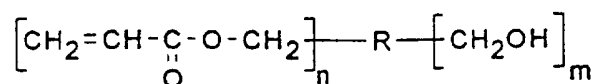


ist, wobei m mindestens 2, bevorzugt 3 ist und R_3 ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest bedeutet. Als Härterkomponente enthält das erfindungsgemäße Beschichtungssystem vorteilhafterweise ein trifunktionelles Isocyanat, welches zusätzlich in seiner Reaktivität bei Raumtemperatur blockiert sein kann.

Ferner enthält es als Zusatzstoffe Radikalbildner, welche bei Raumtemperatur stabil sind, sowie Inhibitoren zur Vermeidung der vorzeitigen Vernetzungsreaktion der (meth)acrylischen Doppelbindungen.

Als Zusatzstoffe können ebenso Füllstoffe und/oder Farbpigmente und/oder Flammenschutzmittel und/oder Lichtschutzmittel wie UV-Absorber oder Radikalfänger vorliegen.

Erfindungsgemäß wird ferner ein Verfahren zur Herstellung der eingangs genannten Harzkomponente vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß ein polyfunktionelles (Meth)acrylatmonomer mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe nach der allgemeinen Formel



worin $n = 2-6$, vorzugsweise $3-5$ und $m = 0,5-1,5$ ist und R eine Alkyl- oder aliphatische Polyether- bzw. Polyestergruppe bedeutet, mit einem Diisocyanat im doppelten stöchiometrischen Überschuß bezogen auf die reaktiven Hydroxylgruppen im (Meth)acrylatmonomer unter Ausbildung einer Urethangruppe umgesetzt wird und daß anschließend die freie Isocyanatgruppe mit einem mehrfach, vorzugsweise dreifach funktionellen Alkohol unter Ausbildung einer zweiten Urethangruppe reagiert, wobei eine Harzkomponente, welche sowohl freie, reaktive (meth)acrylische Doppelbindungen als auch zumindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen pro Molekül enthält, gebildet wird.

Durch dieses Verfahren kann vorzugsweise ein Urethanacrylatoligomer, insbesondere ein aliphatisches Urethanacrylatoligomer, welches sowohl freie, reaktive (meth)acrylische Doppelbindungen als auch zumindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen pro Molekül enthält, hergestellt werden.

Das in dieses erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Diisocyanat weist vorzugsweise funktionelle Gruppen unterschiedlicher Reaktivität auf.

Als polyfunktionelle (Meth)acrylatmonomere werden vorteilhafterweise solche mit vier oder fünf (meth)acrylischen Doppelbindungen eingesetzt.

Es wird ferner ein Verfahren zur Beschichtung von Trägermaterialien unter Verwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems angegeben, bei welchem ein Trägermaterial einseitig mit dem Beschichtungssystem versehen wird und wobei anschließend das derart beschichtete Trägermaterial bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise unterhalb von 140°C getrocknet wird, sodaß die freien Hydroxylgruppen in der Harzkomponente mit den Isocyanatgruppen der Härterkomponente unter Ausbildung einer reaktive (meth)acrylische Doppelbindungen enthaltenden Urethanacrylatpräpolymer-Beschichtung reagieren.

Durch gezielte Temperatursteuerung während dieses Verfahrens erfolgt die Polyadditionsreaktion zwischen den freien Hydroxylgruppen der Harzkomponente und den funktionellen Gruppen der Härterkomponente, während die Reaktivität der (meth)acrylischen Doppelbindungen der Harzkomponente erhalten bleibt. Dadurch wird ein flexibles, beschichtetes Trägermaterial bereitgestellt, welches leicht hantierbar ist und ausreichend lange gelagert werden kann.

Als Trägermaterialien eignen sich Platten aus Holz, Kunststoff oder Metall sowie Kunststoff- oder Metallfolien. Ebenso können als Trägermaterialien Halbfabrikate, beispielsweise solche auf Basis von mit Kunstharzen imprägnierten, faserhaltigen Stoffen wie Papier eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß wird auch ein Verfahren zur Herstellung von Schichtpreßstoffplatten, bestehend aus mit Kunstharz imprägnierten, flächigen Trägermaterialien sowie einer äußersten Schicht auf zumindestens einer Plattenoberfläche, welche im wesentlichen aus einem Polyurethanacrylat besteht, vorgeschlagen.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß a) ein Trägermaterial einseitig mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungssystem versehen wird, daß anschließend das derart beschichtete Trägermaterial bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise unterhalb von 140°C getrocknet wird, sodaß eine erste Vernetzungsreaktion der freien Hydroxylgruppen in der Harzkomponente mit den Isocyanatgruppen der Härterkomponente unter Ausbildung eines reaktive (meth)acrylische Doppelbindungen enthaltenden Urethanacrylatpräpolymers stattfindet, daß b) ein Preßstapel bestehend aus mehreren mit Kunstharz imprägnierten Trägermaterialien gebildet wird, welcher zumindestens einseitig das gemäß a) hergestellte Trägermaterial als äußerste Schicht aufweist, daß c) dieser gemäß b) gebildete Preßstapel bei erhöhtem Druck und Temperaturen oberhalb der Trocknungstem-

peratur, vorzugsweise oberhalb von 140° C verpreßt wird, sodaß eine weitere Vernetzungsreaktion der reaktiven (meth)acryli-
schen Doppelbindungen unter Ausbildung eines Urethanacrylat-
Polymeren stattfindet.

Durch die Temperatursteuerung im erfindungsgemäßen Verfahren reagiert die Harzkomponente in einem Zweistufen-Prozeß:

Im ersten Reaktionsschritt erfolgt die Additionspolymerisation der freien Hydroxylgruppen der Harzkomponente mit den funktionellen Gruppen der Härterkomponente, wobei die Reaktivität der (meth)acrylischen Doppelbindungen erhalten bleibt. Die vorzeitige Reaktion dieser (meth)acrylischen Doppelbindungen wird vorteilhafterweise durch Zusatz geeigneter Inhibitoren verhindert. Wird als Trägermaterial vorzugsweise ein imprägniertes Dekorpapier eingesetzt, so weist dieses nach dem ersten Reaktionsschritt eine Beschichtung auf Basis eines Polyurethanacrylatpräpolymeren auf, welches griffest und blockfrei ist. Diese beschichteten Trägermaterialien können daher problemlos, das heißt ohne unerwünschtes Einrollen, mit einem für Schichtpreßstoffplatten üblichen Preßstapel verschlachtet werden.

Im zweiten Reaktionsschritt erfolgt die Polymerisationsreaktion der (meth)acrylischen Doppelbindungen in der Harzkomponente, welche durch die erhöhten Temperaturen und Drücke während des Verpressens ausgelöst wird. Die Polymerisationsreaktion setzt ferner durch Zusatz geeigneter Radikalbildner ein.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann vorteilhafterweise als Härterkomponente ein trifunktionelles Diisocyanat eingesetzt werden, welches zusätzlich bei Raumtemperatur in seiner Reaktivität blockiert sein kann.

Als Zusatzstoffe können dem Beschichtungssystem auch Füllstoffe und/oder Farbpigmente und/oder Flammschutzmittel und/oder Lichtschutzmittel wie UV-Absorber oder Radikalfänger zugesetzt werden.

Einige Wege zur Ausführung der Erfindung

Die Erfindung wird nunmehr anhand von Ausführungsbeispielen
näher erläutert:

Beispiel 1:

a) Herstellung der Harzkomponente:

In einem Reaktionsgefäß, welches mit Rührer, Heizung, Kühlung, Rückflußkühler und Gaseinleitung ausgestattet ist, werden 100 Gew.-Teile des polyfunktionellen Acrylatmonomers, beispielsweise Dipentaerythritpentaacrylat mit einem OH-Äquivalentgewicht von 525, vorgelegt. Als Diisocyanat wird eines mit funktionellen Gruppen unterschiedlicher Reaktivität eingesetzt, beispielsweise Isophorondiisocyanat mit einem NCO-Äquivalentgewicht von 111. Der Anteil an Isophorondiisocyanat beträgt 42,3 Gew. Teile.

Ferner werden der Reaktionsmischung 0,5% Hydrochinon als Inhibitor und 0,1% Dibutylzinndilaurat als Katalysator sowie 20 Gew.-Teile n-Butylacetat als Verdünnungsmittel zugegeben. In das Reaktionsgemisch wird während der gesamten Reaktionsdauer getrocknete Luft eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird solange bei einer Temperatur von ca. 60°C gerührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen auf die Hälfte des Ausgangswertes gesunken ist (Bestimmung nach DIN 53 185). Dies ist bedingt durch die Ausbildung von Urethanbindungen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 25,5 Gew.-Teilen Trimethylolpropan, ein mehrfach funktioneller Alkohol mit einem OH-Äquivalentgewicht von 44,7 versetzt und solange weiterreagieren gelassen bis der Isocyanatgehalt unter Ausbildung weiterer Urethanbindungen auf unter 0,5% abgesunken ist. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt, mit n-Butylacetat auf ca. 80% verdünnt sowie weiteres Hydrochinon in einem Anteil von 0,5% zugegeben. Die Viskosität dieser Urethanacrylatoligomer-Lösung beträgt bei 25°C etwa 3000 mPa.s. Sie ist mehrere Wochen bei unveränderten Viskositätswerten lagerfähig. Ihr OH-Äquivalentgewicht beträgt 564. Sie kann in der Folge als Harz-

komponente in dem erfindungsgemäßen Beschichtungssystem eingesetzt werden.

b) Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems:

Für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Beschichtungssystems werden 100 Gew.-Teile einer Harzkomponenten-Lösung gemäß a) mit 34,6 Gew.-Teilen einer Härterkomponente in Form eines trimerisierten Hexamethylen-diisocyanats mit einem Isocyanat-Äquivalentgewicht von 195 gemischt und mit 0,1 Gew.-Teilen tert. Butylperbenzoat als Radikalbildner versetzt. Die Halbwertszeit von tert. Butylperoxyd beträgt bei 140°C ca. 10 Minuten.

Diesem Beschichtungssystem können ferner die für Beschichtungssysteme bekannten Zusatzstoffe wie Verlaufmittel, Entschäumer sowie Entgasungsmittel zugegeben werden. Die Gebrauchsdauer des Beschichtungssystems liegt bei 1 - 1,5 Stunden.

Beispiel 2:

Die Herstellung des Beschichtungssystems erfolgt wie in Beispiel 1. Für die Herstellung der Harzkomponente wird als polyfunktionelles Acrylatmonomer ein alkoxyliertes Pentaerythrittriacyrlat mit einem Molekulargewicht von 550 verwendet.

Beispiel 3:

Die Herstellung des Beschichtungssystems erfolgt wie in Beispiel 1. An Stelle von Isophorondiisocyanat wird jedoch für die Herstellung der Harzkomponente Trimethylhexamethylen-diisocyanat eingesetzt.

Beispiel 4:

Die Herstellung des Beschichtungssystems erfolgt wie in Beispiel 3. Anstelle von Dipentaerythritpentaacrylat wird ein alkoxyliertes Pentaerythrittriacyrlat eingesetzt.

Beispiel 5:

Ein Beschichtungssystem, welches gemäß einem der Beispiele 1 bis 4 herstellbar ist, wird in einer Beschichtungsanlage

mittels Auftragswalzen auf ein Trägermaterial aufgebracht. Das Trägermaterial kann beispielsweise ein Papier-Kunststoff-
5 lienvverbund sein. Das Beschichtungssystem wird in einer Dicke von 40g/m² aufgetragen. Anschließend erfolgt im Trockner einer Beschichtungsanlage bei Temperaturen zwischen 100 und 120°C eine teilweise Vernetzungsreaktion zwischen der Isocyanatgruppe aus der Härterkomponente und den freien Hydroxylgruppen der
10 Harzkomponente unter Ausbildung eines (meth)acrylische Doppelbindungen enthaltenden Urethanacrylatpräpolymeren. Gleichzeitig erfolgt die Verdampfung der eingesetzten Lösungsmittel. Die Durchlaufgeschwindigkeit im Trockner wird derart gewählt, daß das beschichtete Trägermaterial als griffester Film vorliegt,
15 welcher auf Vorratsrollen beliebig lange lagerbar ist.

Für die Herstellung von Schichtpreßstoffplatten mit Polyurethanacrylatoberfläche können nun im entsprechenden Plattenformat Streifen von den Vorratsrollen abgeschnitten werden und
20 mit den übrigen Komponenten des Schichtpaketes wie folgt verschlichtet werden:

- beschichtetes Trägermaterial, welches mit seiner beschichteten Oberfläche der dekorativen Schicht zugewandt
25 ist,
- dekorative Schicht aus mit Melaminharz imprägniertem, bedruckten oder pigmentierten Dekorpapier
- Kernschicht bestehend aus etwa 12 mit Phenolharz imprägnierten Papierbahnen
- 30 - dekorative Schicht aus mit Melaminharz imprägnierten, bedruckten oder pigmentierten Dekorpapier
- gegebenenfalls ein weiteres beschichtetes Trägermaterial, welches mit seiner beschichteten Oberfläche der dekorativen Schicht zugewandt ist.

35 Dieser Preßstapel wird mit einem Druck von 90 bar und einer Temperatur von 140°C etwa 20 min. lang verpreßt. Bei diesen Reaktionstemperaturen erfolgt die weitere, durch die im Beschichtungssystem vorliegenden Radikalbildner ausgelöste Ver-
40 netzungsreaktion der reaktiven (meth)acrylischen Doppelbin-

dungen unter Ausbildung eines ausgehärteten Polyurethanacrylates. Gleichzeitig erfolgt die Aushärtung der in den Dekor- und Kernschichtlagen eingesetzten Imprägnierharze. Nach etwa 20 min. wird der Preßstapel unter Druck rückgekühlt und der Presse entnommen. Anschließend wird das Trägermaterial von der Plattenoberfläche abgezogen, welche nun mit einer ausgehärteten Polyurethanacrylatschicht zumindestens einseitig versehen ist, deren Wert für die Kratzfestigkeit ca. 4N (DIN 53 999, Teil 10) beträgt. Die Plattenoberfläche weist ferner eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber konzentrierter Mineralsäure wie Schwefelsäure und gegenüber Lösungsmitteln wie Aceton auf. Die Witterungsbeständigkeit der Platte wurde nach ASTM G 53-84 gemessen; die Plattenoberfläche zeigt nach 3000 h keinerlei Glanzverlust und Verfärbung.

Beispiel 6:

Ein Beschichtungssystem, welches gemäß einem der Beispiele 1 bis 4 herstellbar ist, wird in einer Beschichtungsanlage mittels Auftragswalzen auf ein vorimprägniertes Dekorpapier von ca. 100g/m² aufgebracht. Die Vorimprägnierung des Dekorpapiers erhöht die Haftung des eingesetzten Beschichtungssystems auf dem Dekorpapier; als Imprägnierharze können für die Vorimprägnierung beispielsweise Acrylatharze oder Aminoplastharze oder Mischharze eingesetzt werden.

Während des Verfahrens wird die Dicke des aufgetragenen Beschichtungssystems mit einer Rakel auf 80-100g/m² eingestellt. Das derart beschichtete Dekorpapier durchläuft anschließend bei 120°C einen 20m langen Trockenkanal. Bei diesen Temperaturen erfolgt eine erste Vernetzungsreaktion zwischen den freien Hydroxylgruppen der Harzkomponente mit den Isocyanatgruppen der Härterkomponente unter Ausbildung eines noch reaktive (meth)acrylische Doppelbindungen enthaltenden Urethanacrylatpräpolymeren.

Die Reaktivität der Härterkomponente kann zusätzlich durch Einsatz von blockierten Isocyanaten gesteuert werden, welche bei

Raumtemperatur inert, jedoch bei Temperaturen zwischen 100° und 120°C reaktiv sind.

5

Zusätzlich werden bei diesen erhöhten Temperaturen die im Beschichtungssystem gegebenenfalls vorhandenen Lösungsmittel abgedampft. Es entsteht somit ein beschichtetes Dekorpapier in Form eines griffesten, jedoch flexiblen Films, welcher gegenüber Lösungsmitteln beständig ist. Dieser flexible Film wird auf Vorratsrollen aufgerollt und ist beliebig lange lagerbar.

10

Für die Herstellung von Schichtpreßstoffplatten mit Polyurethanacrylatoberfläche können nun im entsprechenden Plattenformat Streifen von den Vorratsrollen abgeschnitten und mit den übrigen Komponenten des Schichtpaketes wie folgt verschlichtet werden:

15

- beschichtetes Dekorpapier, dessen Beschichtung im wesentlichen aus einem reaktive Acrylatgruppen enthaltenden Polyurethanacrylat besteht
- Kernschicht bestehend aus etwa 12 mit Phenolharz imprägnierten Papierbahnen
- beschichtetes Dekorpapier, dessen Beschichtung im wesentlichen aus einem reaktive Acrylatgruppen enthaltenden Polyurethanacrylat besteht.

20

25

Dieser Preßstapel wird mit einem Druck von 90 bar und einer Temperatur von 140°C etwa 20 min. lang verpreßt. Bei diesen Reaktionstemperaturen erfolgt die weitere Vernetzungsreaktion der (meth)acrylischen Doppelbindungen unter Ausbildung des ausgehärteten Polyurethanacrylates. Diese Vernetzungsreaktion wird durch die im Beschichtungssystem der Dekorlage latent vorliegenden Radikalbildner ausgelöst. Sie kann ferner durch ein "Deblockieren" von Isocyanaten in der Härterkomponente beschleunigt werden, welche erst bei Temperaturen ab 140°C reaktiv sind.

30

35

Gleichzeitig erfolgt die Aushärtung der in den Dekor- und Kernschichtlagen eingesetzten Imprägnierharze. Nach etwa 20 min.

40

wird der Preßstapel unter Druck rückgekühlt und der Presse entnommen. Die Plattenoberfläche weist nun eine ausgehärtete Polyurethanacrylatschicht auf, deren Wert für die Kratzfestigkeit ca. 4N (DIN 53 999, Teil 10) beträgt. Sie weist ferner eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber konzentrierten Mineralsäure wie Schwefelsäure und gegenüber Lösungsmittel wie Aceton auf. Die Witterungsbeständigkeit der Platte wurde nach ASTM G 53-84 gemessen; die Plattenoberfläche zeigt nach 3000 h keinerlei Glanzverlust und Verfärbung.

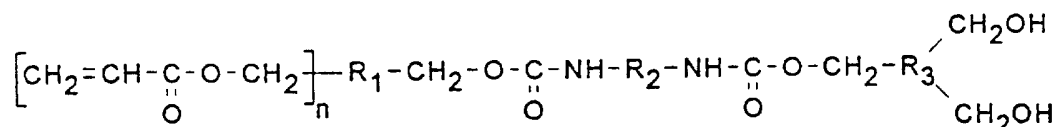
Gewerbliche Anwendbarkeit

- 15 Durch die Erfindung wird eine vollständig vernetzte und dadurch kratzfeste Oberflächenbeschichtung auf Basis eines Urethanacrylatpolymeren erzeugt. Die Ritzhärte dieser Oberflächenbeschichtung, gemessen nach EN 438, beträgt mindestens 2N.
- 20 Die erfindungsgemäße Oberflächenbeschichtung eignet sich sowohl für die Innen- und Außenanwendung; sie ist ferner gegen Lösungsmittel beständig, sodaß etwa unerwünscht angebrachte Graffiti leicht entfernt werden können.

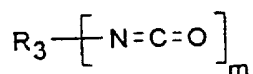
Patentansprüche:

1. Beschichtungssystem bestehend aus einer Harz- und einer Härterkomponente sowie Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Harzkomponente sowohl freie, reaktive (meth)acrylische Doppelbindungen als auch zumindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen pro Molekül enthält und daß die Härterkomponente aus einem mehrfach funktionellen, mindestens difunktionellen Isocyanat besteht, wobei die Harz- und die Härterkomponente in stöchiometrischen Mengenverhältnissen vorliegen.

2. Beschichtungssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Harzkomponente die allgemeine Formel



aufweist, worin R₁ eine Alkyl- oder aliphatische Polyether- bzw. Polyestergruppe, R₂ und R₃ aliphatische oder cycloaliphatische Gruppen bedeuten und n = 2-6, bevorzugt 3-5, ist, und daß die Härterkomponente ein Isocyanat der allgemeinen Formel



ist, wobei m mindestens 2, bevorzugt 3 ist und R₃ ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest bedeutet.

3. Beschichtungssystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Härterkomponente ein trifunktionelles Isocyanat ist.

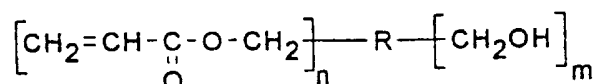
4. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Härterkomponente in ihrer Reaktivität bei Raumtemperatur blockiert ist.

5. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoffe Radikalbildner,

welche bei Raumtemperatur stabil sind, und Inhibitoren zur Vermeidung der vorzeitigen Vernetzungsreaktion der (meth)acrylischen Doppelbindungen vorliegen.

6. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoffe Füllstoffe und/oder Farbpigmente und/oder Flammenschutzmittel und/oder Lichtschutzmittel wie UV-Absorber oder Radikalfänger vorliegen.

7. Verfahren zur Herstellung einer Harzkomponente für ein Beschichtungssystem gemäß einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein polyfunktionelles (Meth)acrylatmonomer mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe nach der allgemeinen Formel



worin $n = 2-6$, vorzugsweise $3-5$ und $m = 0,5-1,5$ ist und R eine Alkyl- oder aliphatische Polyether- bzw. Polyestergruppe bedeutet, mit einem Diisocyanat im doppelten stöchiometrischen Überschuß bezogen auf die reaktiven Hydroxylgruppen im (Meth)acrylatmonomer unter Ausbildung einer Urethangruppe umgesetzt wird und daß anschließend die freie Isocyanatgruppe mit einem dreifach, vorzugsweise mehrfach funktionellen Alkohol unter Ausbildung einer zweiten Urethangruppe reagiert, wobei eine Harzkomponente, welche sowohl freie, reaktive (meth)acrylische Doppelbindungen als auch zumindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen pro Molekül enthält, gebildet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein vorzugsweise aliphatisches Urethanacrylatoligomer, welches sowohl freie, reaktive (meth)acrylische Doppelbindungen als auch zumindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen pro Molekül enthält, gebildet wird.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Diisocyanat funktionelle Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als polyfunktionelles (Meth)acrylatmonomer eines mit vier (meth)acrylischen Doppelbindungen eingesetzt wird.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als polyfunktionelles (Meth)acrylatmonomer eines mit fünf (meth)acrylischen Doppelbindungen eingesetzt wird.
- 20 12. Verfahren zur Beschichtung von Trägermaterialien unter Verwendung eines Beschichtungssystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial einseitig mit dem Beschichtungssystem versehen wird und daß anschließend das derart beschichtete Trägermaterial bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise unterhalb von 140°C getrocknet wird, sodaß die freien Hydroxylgruppen in der Harzkomponente mit den Isocyanatgruppen der
- 25 Härterkomponente unter Ausbildung einer reaktive (meth)acrylische Doppelbindungen enthaltenden Urethanacrylatpräpolymer-Beschichtung reagieren.
- 30 13. Verfahren zur Herstellung von Schichtpreßstoffplatten, bestehend aus mit Kunstharz imprägnierten, flächigen Trägermaterialien sowie einer äußersten Schicht auf zumindestens einer Plattenoberfläche, welche im wesentlichen aus einem Polyurethanacrylat besteht, dadurch gekennzeichnet, daß
- 35 a) ein Trägermaterial einseitig mit einem Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6 versehen wird, daß anschließend das derart beschichtete Trägermaterial bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise unterhalb von 140°C getrocknet wird, sodaß eine erste Vernetzungsreaktion der freien Hydroxylgruppen in der Harzkomponente mit den Isocyanatgruppen der Härterkomponente unter Aus-
- 40

bildung eines reaktive (meth)acrylische Doppelbindungen
enthaltenden Urethanacrylatpräpolymers stattfindet, daß

5 b) ein Preßstapel bestehend aus mehreren mit Kunstharz
imprägnierten Trägermaterialien gebildet wird, welcher
zumindestens einseitig das gemäß a) hergestellte Träger-
material als äußerste Schicht aufweist, daß

10 c) dieser gemäß b) gebildete Preßstapel bei erhöhtem Druck
und Temperaturen oberhalb der Trocknungstemperatur, vor-
zugsweise oberhalb von 140° C verpreßt wird, sodaß eine
weitere Vernetzungsreaktion der reaktiven (meth)acryli-
schen Doppelbindungen unter Ausbildung eines Urethanacry-
lat-Polymeren stattfindet.

15 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß
als Härterkomponente ein trifunktionelles Diisocyanat
eingesetzt wird.

20 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekenn-
zeichnet, daß ein bei Raumtemperatur in seiner Reaktivität
blockiertes Diisocyanat als Härterkomponente eingesetzt
wird.

25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch
gekennzeichnet, daß als Trägermaterial ein imprägniertes
Dekorpapier eingesetzt wird.

30 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch
gekennzeichnet, daß dem Beschichtungssystem Zusatzstoffe
Füllstoffe und/oder Farbpigmente und/oder Flammenschutzmit-
tel und/oder Lichtschutzmittel wie UV-Absorber oder
Radikalfänger zugesetzt werden.

35 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch
gekennzeichnet, daß als Zusatzstoffe Radikalbildner, wel-
che bei Raumtemperatur stabil sind, und Inhibitoren zur
Vermeidung der vorzeitigen Vernetzungsreaktion der
40 (meth)acrylischen Doppelbindungen zugesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AT 97/00138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/32 C08G18/73 C08G18/75 C08G18/38

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 C08G

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 254 232 A (THE GLIDDEN COMPANY) 27 January 1988 see claims 1,4 ---	1,2,5-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 205 (C-243), 19 September 1984 & JP 59 093719 A (MATSUSHITA DENKO KK), 30 May 1984, see abstract ---	1,2,5-9
A	EP 0 542 219 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORP.) 19 May 1993 see claims 1,2,6,9 -----	1-3,5-9



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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 1997

Date of mailing of the international search report

24.10.97

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

Angiolini, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 97/00138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 254232 A	27-01-88	AU 7553987 A	28-01-88

EP 542219 A	19-05-93	US 5248752 A	28-09-93
		CA 2082575 A	13-05-93
		JP 5306323 A	19-11-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00138

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G18/32 C08G18/73 C08G18/75 C08G18/38

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 254 232 A (THE GLIDDEN COMPANY) 27.Januar 1988 siehe Ansprüche 1,4 ---	1,2,5-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 205 (C-243), 19.September 1984 & JP 59 093719 A (MATSUSHITA DENKO KK), 30.Mai 1984, siehe Zusammenfassung ---	1,2,5-9
A	EP 0 542 219 A (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORP.) 19.Mai 1993 siehe Ansprüche 1,2,6,9 -----	1-3,5-9



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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6.Oktober 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24. 10. 97

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

Angiolini, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00138

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 254232 A	27-01-88	AU 7553987 A	28-01-88

EP 542219 A	19-05-93	US 5248752 A	28-09-93
		CA 2082575 A	13-05-93
		JP 5306323 A	19-11-93
