

(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
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/018697 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 11/10**,
133/12, C08J 7/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09055

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. August 2002 (13.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 40 720.3 27. August 2001 (27.08.2001) DE
101 51 281.3 22. Oktober 2001 (22.10.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **RÖHM GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NUMRICH, Uwe** [DE/DE]; Schillerstrasse 37a, 64846 Groß-Zimmern (DE).
ENDERS, Michael [DE/DE]; Kastanienweg 18, 64807 Dieburg (DE).
KRUSKA, Lothar [DE/DE]; Bessunger Strasse 74, 64347 Griesheim (DE).

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: COLOURED PAINT FOR THE SCREEN PRINTING OF THE INNER SIDE OF INSERT-MOULDING PIECES

(54) Bezeichnung: FARBLACK FÜR DIE SIEBBEDRUCKUNG DER INNENSEITE VON INSERT-MOULDING-TEILEN

(57) Abstract: The invention relates to a coloured paint, suitable for the printing of films made from transparent, thermoplastic plastics, essentially comprising: a) one or more pigments, b) a binding agent, dissolved in c) an organic solvent or a mixture of organic solvents and d) usual adjuncts, characterised in that a poly(meth)acrylate or a poly(meth)acrylimide compound is used as binding agent with a vicat softening temperature VET (ISO 306 B) of at least 115 °C. The invention further relates to printed films and insert-moulding pieces, produced using the above paint and the corresponding method for production and uses of the said insert-moulding pieces.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Farblack, geeignet zum Bedrucken von Folien aus transparentem thermoplastischem Kunststoff, bestehend im wesentlichen aus a) einem oder mehreren Pigmenten, b) einem Bindemittel, welches in c) einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischen Lösemitteln gelöst ist, sowie d) übliche Hilfsstoffen dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel ein Poly(meth)acrylat- oder eine Poly(meth)acrylimid-Verbindung verwendet wird, die eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306 B) von mindestens 115 °C aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin bedruckte Folien und Insert-Moulding-Teile, die mit dem erfindungsgemässen Lack hergestellt wurden sowie das entsprechende Herstellungsverfahren und Verwendungen der erfindungsgemässen Insert-Moulding-Teile.

WO 03/018697 A1

Farblack für die Siebbedruckung der Innenseite von Insert-Moulding-Teilen

Die Erfindung betrifft einen Farblack, geeignet zum Bedrucken der Innenseite von Insert-Moulding-Teilen, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren Pigmenten, gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen, einem Bindemittel, welches in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischen Lösemitteln gelöst ist.

Stand der Technik

Siebdruckfarben bzw. Siebdrucklacke finden eine breite Verwendung. Es können z. B. Folien aus transparenten Kunststoffen mit Siebdruckfarben rückseitig bedruckt werden. Die bedruckten Folien werden anschließend umgeformt und in einer Spritzgiessform rückseitig hinterspritzt (Insert-Moulding). Auf diese können verschiedenste Kunststoffteile, wie z. B. unterschiedlich bedruckte oder einfärbte, austauschbare Schalen für Handys, hergestellt werden. Dabei werden hohe Anforderungen an die Qualität des Siebdrucks gestellt, da er bei Hinterspritzvorgang gegenüber Temperaturen im Bereich von 260 °C und Drücken um die 1000 bar beständig sein muß und auch im Laufe des Benutzungszeitraums der Teile im Druckbild nicht nachlassen soll.

DE 44 21 561 A1 beschreibt hochtemperaturbeständige flexible Siebdruckfarben. Als Bindemittel für die Pigmente werden thermoplastische, aromatische Polycarbonat-Polymere gelöst in üblichen Lösungsmitteln offenbart. Unter Verwendung einer beispieलगemäßen Lackformulierung können kontrastreiche Farbdruckmuster erhalten werden. Im Gegensatz dazu werden

mit einem Polyacrylat-Bindemittel lediglich verwischte Farbdruckmuster erhalten.

Aufgabe und Lösung

Es hat sich gezeigt, daß Siebdruckfarben bzw. Siebdrucklacke auf Basis von Polycarbonat-Verbindungen, die zum rückseitigen Bedrucken von Folien, die in einem anschließenden Hinterspritzvorgang zu Insert-Moldingteilen verarbeitet werden nicht immer gegenüber dem Hinterspritzvorgang beständig sind auch mit der Zeit und je nach Beanspruchung mehr oder weniger zum Vergilben neigen.

Es wurde als Aufgabe gesehen einen Farblack, geeignet für Siebdruck auf der Innenseite von Insert-Moulding-Teilen, bereitzustellen, der gegenüber dem Hinterspritzvorgang im Druckbild vergleichsweise beständig ist auch nach längerer Bewitterung eine möglichst hohe Farbechtheit aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen

Farblack, geeignet zum Bedrucken von Folien aus transparentem thermoplastischem Kunststoff, insbesondere zum Bedrucken von Folien, die für Insert-Moulding-Teile verwendet werden, bestehend im wesentlichen aus

- a) einem oder mehreren Pigmenten,
- b) einem Bindemittel, welches in
- c) einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischen Lösungsmitteln gelöst ist
- d) gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen

dadurch gekennzeichnet, daß

als Bindemittel ein Poly(meth)acrylat- oder eine Poly(meth)acrylimid-Verbindung verwendet wird, die eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306 B) von mindestens 115 °C aufweist.

Ausführung der Erfindung

Farblack

Der Farblack besteht aus

- a) einem oder mehreren Pigmenten, bevorzugt in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%
- b) einem Bindemittel, bevorzugt in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%
welches in
- c) einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischen Lösungsmitteln gelöst ist , sowie
- d) gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen, bevorzugt in einer Menge bis 10 Gew.-% , insbesondere von 0,1 bis 10 Gew.-%,

wobei sich die Mengenangaben auf den flüssigen Lack beziehen

Pigmente

Der Lack enthält Pigmente, bevorzugt in einer Menge von 10 bis 50, besonders bevorzugt von 15 bis 30 Gew.-% bezogen auf den flüssigen Lack.

Geeignete Pigmente sind z. B. Ruße, Titandioxid, Metallpigmente, Eisenoxidrot bzw. Eisenoxidrot-Typen, Kobalt-Pigmente, z. B. Kobaltblau-Typen, Kobaltgrüntypen, Organische Pigmente.

Bindemittel

Der Lack enthält ein Bindemittel, insbesondere ein polymeres Bindemittel, bevorzugt in einer Menge von 10 bis 50, insbesondere 15 bis 35 Gew.-% bezogen auf den flüssigen Lack.

Als Bindemittel können Poly(meth)acrylat- oder Poly(meth)acrylimid-Verbindung verwendet werden, die eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306 B) von mindestens 115 °C, z. B. von 115 bis 180 °C, bevorzugt mindestens 118 °C, z. B. von 118 bis 125 °C, besonders bevorzugt mindestens 125 °C, insbesondere mindestens 130 °C, z. B. von 140 bis 180 °C oder von 145 bis 160 °C aufweisen. Die genannten Bindemittel sind sehr temperatur- und zugleich witterungsbeständig und daher wesentlich für die Eigenschaften des Lacksystems.

Es kann eine Poly(meth)acrylat-Verbindung eingesetzt werden, die ein Polymer ist aus

(m1) 50 bis 90 Gew.-% Alkylmethacrylat mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest,

(m2) 5 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Vinylaromaten,

(m3) 1 bis 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, sowie gegebenenfalls

(m4) 0 bis 5 Gew.-% Alkylacrylat mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest

Die Monomeren (m1), (m2), (m3) und (m4):

Die in 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomeren, eingesetzten Monomeren (m1) sind ausgewählt aus der Gruppe der Alkylmethacrylate mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest, wie beispielsweise Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, iso-Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2,2-Dimethylbutylmethacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, sowie besonders bevorzugt Methylmethacrylat.

Die Monomeren (m2) sind ausgewählt aus der Gruppe der Vinylaromaten, wie beispielsweise -Halogenstyrol, p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, Vinylnaphthalin, sowie bevorzugt α -Methylstyrol und besonders bevorzugt Styrol.

Das monomere Maleinsäureanhydrid (m3) wird mit einer Reinheit von mindestens 95 %, bevorzugt von mindestens 99 %, eingesetzt. Um das Maleinsäureanhydrid in den flüssigen Aggregatzustand zu überführen, wird es über seinen Schmelzpunkt von 52,85 °C erhitzt, bevorzugt auf Temperaturen zwischen 55 und 80 °C, besonders bevorzugt zwischen 60 und 80 °C. Das flüssige Maleinsäureanhydrid kann unter Inertgasatmosphäre bei den oben angegebenen Temperaturen über mehrere Wochen hinweg gelagert werden.

Die Alkylacrylate (m4) können in Anteilen von bis zu 5 Gew.-% zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften der Terpolymerisate TP

eingebaut werden. Beispiel für Alkylacrylate mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest sind Ethylacrylat, Isopropylacrylat, Propylacrylat, iso-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, sowie bevorzugt Butylacrylat und besonders bevorzugt Methylacrylat.

Die Monomeren (m1), (m2) und (m4) bzw. deren Gemische sind unter den Mischungsbedingungen flüssig.

Entsprechende Copolymere können in sich bekannter Weise durch radikalische Polymerisation erhalten werden. EP-A 264590 beschreibt z. B. ein Verfahren zur Herstellung einer Formmasse aus einem Monomerengemisch aus Methylmethacrylat, Vinylaromat, Maleinsäureanhydrid sowie gegebenenfalls aus einem niederen Alkylacrylat, bei dem die Polymerisation bis zu einem Umsatz von 50 % in An- oder Abwesenheit eines nicht polymerisierbaren organischen Lösungsmittels durchgeführt wird und bei dem die Polymerisation ab einem Umsatz von mindestens 50 % im Temperaturbereich von 75 bis 150 °C in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels bis zu einem Umsatz von mindestens 80 % fortgesetzt wird und anschließend die niedermolekularen flüchtigen Bestandteile verdampft werden.

In JP-A 60-147 417 wird ein Verfahren zur Herstellung einer hochwärmeformbeständigen Polymethacrylat-Formmasse beschrieben, bei dem eine Monomermischung aus Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und mindestens einem Vinylaromaten in einen Polymerisationsreaktor, der für Lösungs- oder Massepolymerisation geeignet ist, bei einer Temperatur von 100 bis 180 °C eingespeist und polymerisiert wird. DE-OS 44 40 219 beschreibt ein weiteres Herstellungsverfahren.

Als Bindemittel kommen auch solche Poly(meth)acrylat-Verbindungen in Betracht, die z. B. aus 90 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat-Einheiten bestehen und aufgrund eines besonderen Herstellungsverfahrens Vicaterweichungstemperaturen VET (ISO 306 B) von mindestens 115 °C, bevorzugt von 116 bis 122 °C erreichen. EP-A 245 647 beschreibt z. B. ein Verfahren zur Herstellung von Poly(meth)acrylat-Formmassen mittels Emulsionspolymerisation bei Polymerisationstemperaturen von 0 bis 100 °C, z. B. von 20 bis 90 °C, in Gegenwart eines Initiator-Regler-Verhältnisses von mindestens 1 : 2, bevorzugt 1: 5 oder darüber. Die so erhaltenen Poly(meth)acrylat-Formmassen weisen einen Taktizitäts-Anteil syndiotaktischer Triaden von über 60 % auf, während der isotaktische Anteil bevorzugt weniger als 5 % beträgt. Die TD-Werte der Formmassen (2 % Depolymerisation bei einer Aufheizrate von 5 °C/min) betragen vorzugsweise mindestens 290 °C. Die Vicaterweichungstemperaturen VET (ISO 306 B) liegen im Bereich von 115 bis 122 °C. Entsprechend hergestellte Polymerisate können aus 90 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat-Einheiten bestehen. In Mengenanteilen von 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0 bis 2 Gew.-% können gegebenenfalls radikalisch polymerisierbare Comonomere wie z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylnitril, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylsäureester- oder – Amide, Styrol, p-Methystyrol, Vinylester oder Vinylamide enthalten sein.

Ein weiteres Herstellungsverfahren für Poly(meth)acrylat-Verbindungen, die z. B. aus 90 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat-Einheiten bestehen und Vicaterweichungstemperaturen VET (ISO 306 B) von mindestens 115 °C, erreichen, ist die sogenannte „anionische Polymerisation“ in Gegenwart von Katalysator-Komplexen (s. z. B. Elias, H.G. (1996): Polymere; Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen, Hüthig & Wepf Verlag). Das Verfahren ist jedoch sehr aufwendig, so daß es in der Praxis bisher kaum eine Rolle spielt.

Als Bindemittel können weiterhin Poly(meth)acrylimid-Verbindungen eingesetzt werden, die aus einer teilweise oder vollständigen Imidierung von Polymerisaten von Alkylestern der Methacrylsäure durch die Umsetzung mit einem Imidierungsmittel erhalten wurden (s. z. B. EP-A 441 148 oder EP-A 666 161). Bevorzugt sind Poly(meth)acrylimid-Verbindungen mit einem Imidierungsgrad (Glutarimidgehalt) von 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 95, insbesondere 65 bis 80 Gew.-%. Die Poly(meth)acrylimid-Verbindungen enthalten bei Imidierungsgraden unter 100 % als Nebenprodukte des Imidierungsvorgangs meist noch weitere Comonomere wie Methacrylsäure und Methacrylsäureanhydrid z. B. in Mengen von jeweils 1 bis 15 Gew.-%.

Herstellungsverfahren für die genannten Polymethacrylimide sind aus EP-A 216 505, EP-A 666 161 oder aus EP-A 776 910 bekannt.

Lösungsmittel

Geeignete Lösungsmittel sind halogenierte oder bevorzugt halogenfreie aliphatische, cycloaliphatische, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ester, Ether, Alkohole oder Phenole, in denen sich die genannten Bindemittel gut lösen.

Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Ketone, wie Aceton, Methylisobutylketon, Isophoron, Butanon, Methylethylketon Ester, wie Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat, Butylpropionat, Methoxypropylacetat, Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform, Methylenchlorid, Chlorbenzol.

Geeignet sind z. B. Gemische aus Methylethylketon und Alkoholen, z. B. Ethanol, Isopropanol und/oder Butanol.

Bevorzugt sind Gemische aus Xylol, Methylethyketon, Butylacetat, ethoxylierten Alkoholen, z. B. Ethoxy-Butanol, und/oder Methoxybutylacetat (Butoxyl®), wobei die Mischung gegebenenfalls geringere Anteile an Solventnaphta (Lösungsbenzol bzw. Schwerbenzol, Gemische aus 50 bis 70 % Cumol, 30 bis 40 Xylol und 2 bis 7 % Naphtalinöl enthalten kann.

Besonders bevorzugt sind Gemische aus zwei bis drei Gew.-Teilen Xylol, etwa einem Gew.-Teilen Methylethyketon, etwa einem Gew.-Teile Butylacetat, etwa einem Gew.-Teil eines Ethoxyl-Alkohols, z. B. Ethoxy-Butanol, und einem Gew.-Teil Methoxybutylacetat (Butoxyl®) und etwa einem halben Gew.-Teil Solventnaphta (Lösungsbenzol bzw. Schwerbenzol, Gemisch aus Chemical Abstracts. 60 % Cumol, 35 % Xylol und 5 % Naphtalinöl)

Hilfsstoffe

Der Lack kann gegebenenfalls übliche Hilfsstoffe, bevorzugt in einer Menge bis 15 Gew.-% , insbesondere von 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten. Übliche in Lacken verwendete Hilfsstoffe sind z. B. Verlaufshilfsmittel oder UV-Schutzmittel bzw. UV-Absorber, gegebenenfalls Füllstoffe, Netzmittel, Konservierungsstoffe.

Eine verbesserte Witterungsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Beschichtung wird durch eingearbeitete UV-Schutzmittel, wie sie als Zusätze zu Kunststoffen bekannt sind und in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 15, Seiten 253 bis 260, aufgeführt sind und/oder vorteilhafterweise durch polymerisierbare UV-Stabilisatoren erreicht. Als Beispiel für polymerisierbare UV-Stabilisatoren sei 3-(2-Benzotriazolyl)-2-hydroxy-5-tert.-octylbenzylmethacrylamid genannt. UV- Absorber können z. B. in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Lackrockensubstanz enthalten sein.

Insert-Moulding/Verfahren

Beim Insert-Moulding Verfahren werden Folien aus transparenten oder transluzenten Kunststoffen, die rückseitig mit Siebdruckfarben bedruckt sind verwendet. Die bedruckten Folien werden umgeformt und in einer Spritzgießanlage rückseitig durch Hinterspritzen mit thermoplastischen Kunststoffen zu dickeren Insert-Moulding-Teilen verstärkt.

Folien

Folien die sich zur rückseitigen Bedruckung eignen können z. B. aus thermoplastischen, bevorzugt transparenten thermoplastischen Kunststoffen wie z. B. Polystyrol, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat oder Polymethylmethacrylat, bevorzugt aus schlagzähmodifiziertem Polymethylmethacrylat bestehen. Geeignet sind z. B. Poly(meth)acrylate die zu 80 bis 99,9 Gew.-% aus Methylmethacrylat und zu 0,1 bis 20 Gew.-% aus weiteren Comonomere bestehen. Geeignete Comonomere sind z. B. Ester der Methacrylsäure (z. B. Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat), Ester der Acrylsäure (z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat) oder Styrol und Styrolerivate, wie beispielsweise α -Methylstyrol oder p-Methylstyrol.

Schlagzähmodifizierungsmittel für Polymethacrylat-Kunststoffe sind hinlänglich bekannt. Als Schlagzähmodifizierer für die Poly(meth)acrylate können vernetzte ein- oder mehrschalige Emulsionspolymerisate, die z. B. aus vernetztem Polybutylacetat bestehen, eingesetzt werden. Herstellung und Aufbau von schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen sind z. B. in EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028 beschrieben.

Die Foliendicke kann z. B. 10 bis 500, bevorzugt 50 bis 300 μm betragen.
Die bedruckte Folie stellt ein Zwischenprodukt für die entsprechenden Insert-Moulding-Teile dar.

Druckvorgang

Die Folien werden in an sich bekannter Weise im Siebdruckverfahren bedruckt (siehe z. B.: E. Schulz: *Ein lehrreiches Fachseminar in Stuttgart: Bedrucken von Kunststoffen*, Verpackungs-Rundschau 11/1985, S. 1262 – 1270 oder W. Krause: „*Siebdruck auf Kunststoffen, Entwicklungstendenzen*“, Plastverarbeiter, Nr. 9, 1981, S. 1249 - 1251).

Hinterspritzvorgang/Verfahren

Das Verfahren zur Herstellung von Insert-Moulding-Teilen, schließt die folgenden Verfahrensschritte ein,

- a. Bedrucken einer Folie aus einem thermoplastischen Kunststoff im Siebdruckverfahren mit einem Farblack,
- b. Umformen der Folie, z. B. mit dem High Pressure Forming Verfahren.
Dabei wird die Folie in einer Haltevorrichtung, z. B. einem Niederhalter, fixiert und bei einer Temperatur, die zwischen der Raumtemperatur, also ab ca. 20 °C, bis unterhalb der Vicat-Erweichungstemperatur (VET nach ISO 306 Verfahren B) liegen kann, unter Druck, z. B. mittels Preßluft von z. B. 50 bis 300 bar, umgeformt. Ein entsprechendes Verfahren ist z. B. aus EP-A 0 371 425 bekannt.
- c. Hinterspritzen der bedruckten Folie auf der bedruckten Seite im einem Spritzgießwerkzeug mit einem thermoplastischen Kunststoff sowie
- d. Entnahme des Insert-Moulding-Teils aus der Form.

Die bedruckten Folien werden in so ein Spritzgußwerkzeug gelegt, daß die Bedruckung zur Düsenseite gerichtet ist und werden mit einer z. B. 0,5 bis 10, bevorzugt 0,6 bis 2 mm dicken Schicht eines thermoplastischen Kunststoffes hinterspritzt. Es kann z. B. ein Heißkanal-Werkzeug mit Nadelverschlußanguß verwendet werden. Zum Hinterspritzen eignen sich thermoplastische Kunststoffe wie z. B. Polycarbonat, Mischungen aus Polycarbonat mit Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), ASA und bevorzugt Polymethylmethacrylat.

Geeignet sind z. B. Poly(meth)acrylate die zu 80 bis 99,9 Gew.-% aus Methylmethacrylat und zu 0,1 bis 20 Gew.-% aus weiteren Comonomeren bestehen. Geeignete Comonomere sind z. B. Ester der Methacrylsäure (z. B. Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat), Ester der Acrylsäure (z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat) oder Styrol und Styrolerivate, wie beispielsweise α -Methylstyrol oder p-Methylstyrol.

Besonders bevorzugt sind Polymethylmethacrylate, die Copolymerisate aus 98 bis 95 Gew.-% Methylmethacrylat und 2 bis 5 Gew.-% Methylacrylat sind mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel; gemessen nach DSC oder mittels Gelchromatographie bestimmt) in Bereich von 100.000 bis 200.000, bevorzugt von 100.000 bis 130.000 (Dalton). Insbesondere geeignet ist z. B. eine Formmasse, die ein Copolymer aus 97 Gew.-% Methylmethacrylat und 3 Gew.-% Methylacrylat ist und ein mittleres Molekulargewicht von ca. 110.000 aufweist.

Geeignete Werkzeugtemperaturen liegen im Bereich von 40 bis 80 °C, bevorzugt von 55 bis 65 °C. Die Schmelzetemperatur kann insbesondere bei einem Polymethylmethacrylat-Copolymer im Bereich von 220 bis 300 °C,

bevorzugt von 240 bis 260 °C liegen. Die Heißkanaltemperatur des Werkzeugs kann im Bereich von von 220 bis 300 °C, bevorzugt von 240 bis 260 °C liegen. Die Einspritzgeschwindigkeit kann von niedrig bis hoch variiert werden.

Insert-Moulding-Teile

Nach dem Hinterspritzvorgang kann das fertige, abgekühlte Insert-Moulding-Teil dem Werkzeug entnommen werden.

Ein erfindungsgemäßes Insert-Moulding-Teil besteht aus einer Folie aus einem thermoplastischem Kunststoff, bevorzugt bevorzugt einem transparenten thermoplastischen Kunststoff, insbesondere aus einer Folie aus einem Polymethylmethacrylat-Copolymer, die auf der Rückseite mit dem erfindungsgemäßen Farblack bedruckt ist und auf dieser Seite mit einer Lackschicht aus einem thermoplastischem Kunststoff, der bevorzugt ein Polymethylmethacrylat-Copolymer ist, versehen ist, die in einem Hinterspritzvorgang aufgetragen wurde.

Verwendungen

Die erfindungsgemäßen Insert-Moulding-Teile können zahlreiche Verwendung z. B. als Geräteabdeckungen-Abdeckungen z. B. für elektronische Geräte, Mobiltelefone (Handys), hinterleuchtete Displays z. B. für Instrumente oder z. B. als farbige Leuchten, z. B. Blinklichter oder Rückleuchten, z. B. in Kraftfahrzeugen, Schienenfahrzeugen oder Flugzeugen, finden

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

Der erfindungsgemäße Farblack bietet den Vorteil, daß er gegenüber hohen Drücken und Temperaturen beim Hinterspritzvorgang zur Herstellung von Insert-Moulding-Teilen beständig ist. Weiterhin ist zeigt das Druckbild auch nach längerer Gebauchsdauer der Insert-Moulding-Teile keine wahrnehmbaren Verfärbungen bzw. Vergilbungen. Die erfindungsgemäßen Insert-Moulding-Teile zeichnen sich, insbesondere wenn die äußere Folien und/oder der Hinterspritzlack ein Polymethylmethacrylat-Copolymer ist, durch hohe Transparenz und Witterungsbeständigkeit aus. Die erfindungsgemäß erhältlichen Insert-Moulding-Teile erfüllen daher hohe Qualitätsanforderung wie sie z. B. für hinterleuchtbare Displays oder Leuchten im Automobil- oder Luftfahrtbereich gestellt werden.

BEISPIELE

Handelsübliche Folien aus schlagzähmodifiziertem Polymethylmethacrylat wurden mit verschiedenen Siebdrucklacken (Lacke 1 bis 3) einseitig bedruckt und anschließend auf der bedruckten Seite mit einem Polymethylmethacrylat-Kunststoff hinterspritzt und so zu Insert Moulding-Teilen (Testkörpern) verstärkt. Die Testkörper wurden anschließend auf Auswaschungen der Bedruckung geprüft.

Die Dicke der eingesetzten Folien betrug 250 µm.

Die Folien wurden mit (MT) und ohne (OT) vorherige Trocknung der Siebbedruckung hinterspritzt.

Lack 1 (erfindungsgemäß):

Der Lack 1 besteht aus einem Lösungsmittelgemisch aus

- 40 Vol.-% Xylol,
- 17 Vol.-% Methylethylketon,
- 17 Vol.-% . Methoxybutylacetat (Butoxyl®),
- 17 Vol.-% Butylacetat und
- 9 Vol.-% Solventnaphta
- (Lösungsbenzol bzw. Schwerbenzol, Gemisch aus etwa 60 % Cumol, 35 % Xylol und 5 % Naphtalinöl),

welches bezogen auf den feuchten Lack 10 Gew.-% Ruß-Pigment und 20 Gew.-% eines Bindemittels enthält, das ein Copolymer aus 65 Methylmethacrylat, 20 Gew.-% Styrol und 15 Gew.-% Maleinsäureanhydrid ist.

Die Vicaterweichungstemperatur des Bindemittels VET nach ISO 306 B liegt im Bereich von 119 bis 123 °C

Lack 2 (erfindungsgemäß):

Die Zusammensetzung entspricht Lack 1 mit dem Unterschied, daß als Bindemittel ein Polymethacrylimid-Copolymer aus einem zu ca. 70 % imidiertem Polymethylmethacrylat enthalten ist. Das Copolymer enthält weiterhin ca. 4 bis 6 Gew.-% Methacrylsäure und ca. 4 bis 6 Gew.-% Methacrylsäureanhydrid als Comonomere. Die Vicaterweichungstemperatur des Bindemittels VET nach ISO 306 B liegt im Bereich von 143 bis 152 °C

Lack 3 (Vergleichsversuch)

Die Zusammensetzung entspricht Lack 1 mit dem Unterschied, daß als Bindemittel ein handelsübliches Polycarbonat eingesetzt wird.

Versuchsbedingungen:

Es wurde ein Heißkanalwerkzeug mit Nadelverschlußanguß verwendet. Die Kavität hatte eine Abmessung von 100 x 100 mm mit vier verschiedenen Höhenstufen von 1, 2, 3 und 4 mm (Stufenplatte).

Die bedruckten Folien wurden zugeschnitten und so ins Werkzeug eingelegt, daß die Bedruckung in Richtung der Einspritzdüse zeigt.

Das Hinterspritzen erfolgte unter den vier verschiedenen Bedingungen A bis D, wobei A die höchste Anforderung für die Beständigkeit des Siebdrucks darstellt und D die niedrigste.

Hinterspritzt wurde mit einer Formmasse aus Polymethylmethacrylat (Copolymer aus 97 Gew.-% Methylmethacrylat und 3 Gew.-% Methylacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 110.000, gemessen nach DSC oder mittels Gelchromatographie bestimmt).

Versuchs- bedingung	Schmelze- temperatur (°C)	Werkzeug- temperatur (°C)	Heißkanal- temperatur (°C)	Einspritz- geschwindigkeit
A	260	60	265	niedrig
B	260	60	265	hoch
C	280	60	280	hoch
D	280	60	280	niedrig

Hohe Einspritzgeschwindigkeit = 100 % der möglichen Leistung der Anlage.

Niedrige Einspritzgeschwindigkeit = etwa ca. 25 % der möglichen Leistung der Anlage.

Die Insert-Moulding-Teile wurden dem Werkzeug entnommen und die Auswaschung des Siebdrucks jeweils visuell mit einem Notensystem auf Auswaschungen des Druckbilds hin beurteilt.

Note ++: keine Auswaschung erkennbar

Note + : kaum Auswaschungen erkennbar

Note - : Auswaschungen deutlich erkennbar

Die Versuchsreihen und deren Ergebnisse der sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Versuchsbedingung	A	B	C	D
Lack-Nr. 1 (MT)	++	++	+	+
Lack-Nr. 1 (OT)	++	+	+	+
Lack-Nr. 2 (MT)	++	++	+	+
Lack-Nr. 2 (OT)	++	+	+	+
Lack-Nr. 3 (MT)	+	+	+	-

MT = Die bedruckten Folien wurden vor dem Hinterspritzvorgang für 30 min bei 80 °C getrocknet.

OT = Die bedruckten Folien wurden vor dem Hinterspritzvorgang nicht getrocknet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Farblack, geeignet zum Bedrucken von Folien aus transparentem thermoplastischem Kunststoff, bestehend im wesentlichen aus

- a) einem oder mehreren Pigmenten,
- b) einem Bindemittel, welches in
- c) einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischen Lösemitteln gelöst ist, sowie
- d) gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen

dadurch gekennzeichnet, daß

als Bindemittel eine Poly(meth)acrylat- oder eine Poly(meth)acrylimid-Verbindung verwendet wird, die eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306 B) von mindestens 115 °C aufweist.

2. Farblack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel eine Poly(meth)acrylat-Verbindung eingesetzt wird, die ein Polymer ist aus

(m1) 50 bis 90 Gew.-% Alkylmethacrylat mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest,

(m2) 5 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Vinylaromaten,

(m3) 1 bis 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, sowie gegebenenfalls

(m4) 0 bis 5 Gew.-% Alkylacrylat mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest

3. Farblack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel eine Poly(meth)acrylat-Verbindung eingesetzt wird, die ein Polymer aus 90 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat und gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren ist.

4. Farblack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel eine Poly(meth)acrylimid-Verbindung eingesetzt wird, die aus einer teilweise oder vollständige Imidierung von Polymerisaten von Alkylestern der Methacrylsäure durch die Umsetzung mit einem Imidierungsmittel erhalten wurde.

5. Farblack nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 , dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel aliphatische, cycloaliphatische, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ester, Ether, Alkohole, Phenole oder Gemische derselben eingesetzt werden.
6. Folie aus thermoplastischem Kunststoff, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einem Farblack nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 bedruckt ist.
7. Insert-Moulding-Teil, bestehend aus einer Folie aus einem thermoplastischem Kunststoff, die auf der Rückseite mit einem Farblack nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 bedruckt ist und auf dieser Seite mit einer Lackschicht aus einem thermoplastischem Kunststoff versehen ist, die in einem Hinterspritzvorgang aufgetragen wurde.
8. Insert-Moulding-Teil nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie und/oder der Kunststoff für den Hinterspritzvorgang ein Polymethylmethacrylat-Copolymer ist.

9. Verfahren zur Herstellung von Insert-Moulding-Teilen, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte,
- a) Bedrucken einer Folie aus einem thermoplastischen Kunststoff im Siebdruckverfahren mit einem Farblack nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 und
 - b) Umformen der Folie,
 - c) Hinterspritzen der bedruckten Folie auf der bedruckten Seite im einem Spritzgießwerkzeug mit einem thermoplastischen Kunststoff sowie
 - d) Entnahme des Insert-Moulding-Teils aus der Form.
10. Verwendung eines Farblacks nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung einer mittels Siebdruckverfahren bedruckten Folie nach Anspruch 6, die zur Herstellung von Insert-Moulding-Teilen nach Anspruch 7 oder 8 geeignet oder vorgesehen ist.
11. Verwendung von Insert-Moulding-Teilen nach Anspruch 7 oder 8 als Geräteabdeckungen, als hinterleuchtbare Displays oder als Leuchtenabdeckungen für Automobile, Schienenfahrzeuge oder Flugzeuge.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/09055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D11/10 C09D133/12 C08J7/04

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 C09D C08J B29C

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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 369 157 A (CONNER FRANCIS J) 18 January 1983 (1983-01-18) column 3, line 20 - line 27 column 5, line 58 -column 6, line 33 column 8, line 31 -column 9, line 68 ---	1,3,5-7, 9,10
X	EP 0 401 627 A (BAYER AG) 12 December 1990 (1990-12-12) page 2, line 1 - line 11 page 2, line 45 -page 4, line 9 page 5, line 12 - line 27 claims 1,2; example 31 ---	1-5
X	US 3 262 919 A (BOLGIANO NICHOLAS C) 26 July 1966 (1966-07-26) column 1, line 42 - line 56 claims 1,2 ---	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.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 2002

Date of mailing of the international search report

15/01/2003

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

Matthijssen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/09055

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 388 434 A (SWIFT GRAHAM ET AL) 14 June 1983 (1983-06-14) claim 1 ---	1,5
A	EP 0 914 923 A (GEN ELECTRIC) 12 May 1999 (1999-05-12) column 1, line 3 - line 10 column 2, line 30 - line 55 ---	6,7,9-11
A	EP 0 995 570 A (BUSH IND INC) 26 April 2000 (2000-04-26) column 1, line 24 - line 50 ---	8,10
A	DE 22 15 268 A (REICHHOLD ALBERT CHEMIE AG) 18 October 1973 (1973-10-18) page 2, paragraph 1 page 4, paragraph 2 example 8 ---	1,5
A	ANONYMOUS: "Product Data Sheet: Neocryl B-728" INTERNET ARTICLE, 'Online! 30 March 2001 (2001-03-30), XP002225108 Retrieved from the Internet: <URL:http://www.avecia.com/neoresins/Products/Rest/PDS/NeoCryl%20B-728%20pds.PDF> 'retrieved on 2002-12-16! whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09055

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4369157	A	18-01-1983	NONE	
EP 0401627	A	12-12-1990	AT 107672 T	15-07-1994
			AU 631214 B2	19-11-1992
			AU 5686490 A	13-12-1990
			BR 9002689 A	20-08-1991
			CA 2017808 A1	07-12-1990
			DD 297979 A5	30-01-1992
			DE 59006187 D1	28-07-1994
			EP 0401627 A2	12-12-1990
			ES 2056299 T3	01-10-1994
			JP 3035003 A	15-02-1991
			US 5064921 A	12-11-1991
			ZA 9004341 A	27-03-1991
US 3262919	A	26-07-1966	NONE	
US 4388434	A	14-06-1983	AU 517975 B2	10-09-1981
			AU 3299778 A	09-08-1979
			BE 863624 A1	03-08-1978
			CA 1123997 A1	18-05-1982
			CH 627776 A5	29-01-1982
			DE 2803943 A1	10-08-1978
			DK 54578 A	08-08-1978
			FR 2401209 A1	23-03-1979
			FR 2396032 A1	26-01-1979
			GB 1563670 A	26-03-1980
			GB 1563669 A	26-03-1980
			JP 53098385 A	28-08-1978
			NL 7801394 A	09-08-1978
			NO 780399 A	08-08-1978
			SE 7801356 A	08-08-1978
EP 0914923	A	12-05-1999	US 6117384 A	12-09-2000
			CN 1217977 A	02-06-1999
			EP 0914923 A1	12-05-1999
			JP 11240041 A	07-09-1999
			SG 71858 A1	18-04-2000
EP 0995570	A	26-04-2000	EP 0995570 A1	26-04-2000
DE 2215268	A	18-10-1973	DE 2215268 A1	18-10-1973
			FR 2179764 A1	23-11-1973
			GB 1426284 A	25-02-1976
			IT 981714 B	10-10-1974
			JP 938913 C	30-01-1979
			JP 49009597 A	28-01-1974
			JP 53015557 B	25-05-1978
			NL 7304426 A	02-10-1973
			US 3943111 A	09-03-1976
			US 4013609 A	22-03-1977
			US 8559441 I5	23-03-1976

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09055

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D11/10 C09D133/12 C08J7/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08J B29C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 369 157 A (CONNER FRANCIS J) 18. Januar 1983 (1983-01-18) Spalte 3, Zeile 20 - Zeile 27 Spalte 5, Zeile 58 - Spalte 6, Zeile 33 Spalte 8, Zeile 31 - Spalte 9, Zeile 68 ---	1,3,5-7, 9,10
X	EP 0 401 627 A (BAYER AG) 12. Dezember 1990 (1990-12-12) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 11 Seite 2, Zeile 45 - Seite 4, Zeile 9 Seite 5, Zeile 12 - Zeile 27 Ansprüche 1,2; Beispiel 31 ---	1-5
X	US 3 262 919 A (BOLGIANO NICHOLAS C) 26. Juli 1966 (1966-07-26) Spalte 1, Zeile 42 - Zeile 56 Ansprüche 1,2 ---	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

16. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/01/2003

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

Matthijssen, J-J

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

International Aktenszeichen

PCT/EP 02/09055

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 388 434 A (SWIFT GRAHAM ET AL) 14. Juni 1983 (1983-06-14) Anspruch 1 ---	1,5
A	EP 0 914 923 A (GEN ELECTRIC) 12. Mai 1999 (1999-05-12) Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 10 Spalte 2, Zeile 30 - Zeile 55 ---	6,7,9-11
A	EP 0 995 570 A (BUSH IND INC) 26. April 2000 (2000-04-26) Spalte 1, Zeile 24 - Zeile 50 ---	8,10
A	DE 22 15 268 A (REICHOLD ALBERT CHEMIE AG) 18. Oktober 1973 (1973-10-18) Seite 2, Absatz 1 Seite 4, Absatz 2 Beispiel 8 ---	1,5
A	ANONYMOUS: "Product Data Sheet: Neocryl B-728" INTERNET ARTICLE, 'Online! 30. März 2001 (2001-03-30), XP002225108 Gefunden im Internet: <URL:http://www.avecia.com/neoresins/Products/Rest/PDS/NeoCryl%20B-728%20pds.PDF> 'gefunden am 2002-12-16! whole document -----	1

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/09055

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4369157	A	18-01-1983	KEINE
EP 0401627	A	12-12-1990	AT 107672 T 15-07-1994 AU 631214 B2 19-11-1992 AU 5686490 A 13-12-1990 BR 9002689 A 20-08-1991 CA 2017808 A1 07-12-1990 DD 297979 A5 30-01-1992 DE 59006187 D1 28-07-1994 EP 0401627 A2 12-12-1990 ES 2056299 T3 01-10-1994 JP 3035003 A 15-02-1991 US 5064921 A 12-11-1991 ZA 9004341 A 27-03-1991
US 3262919	A	26-07-1966	KEINE
US 4388434	A	14-06-1983	AU 517975 B2 10-09-1981 AU 3299778 A 09-08-1979 BE 863624 A1 03-08-1978 CA 1123997 A1 18-05-1982 CH 627776 A5 29-01-1982 DE 2803943 A1 10-08-1978 DK 54578 A 08-08-1978 FR 2401209 A1 23-03-1979 FR 2396032 A1 26-01-1979 GB 1563670 A 26-03-1980 GB 1563669 A 26-03-1980 JP 53098385 A 28-08-1978 NL 7801394 A 09-08-1978 NO 780399 A 08-08-1978 SE 7801356 A 08-08-1978
EP 0914923	A	12-05-1999	US 6117384 A 12-09-2000 CN 1217977 A 02-06-1999 EP 0914923 A1 12-05-1999 JP 11240041 A 07-09-1999 SG 71858 A1 18-04-2000
EP 0995570	A	26-04-2000	EP 0995570 A1 26-04-2000
DE 2215268	A	18-10-1973	DE 2215268 A1 18-10-1973 FR 2179764 A1 23-11-1973 GB 1426284 A 25-02-1976 IT 981714 B 10-10-1974 JP 938913 C 30-01-1979 JP 49009597 A 28-01-1974 JP 53015557 B 25-05-1978 NL 7304426 A 02-10-1973 US 3943111 A 09-03-1976 US 4013609 A 22-03-1977 US 8559441 I5 23-03-1976