

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B05D 3/06, 3/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/35598 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 2000 (22.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09064 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. November 1999 (24.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 57 941.1 16. Dezember 1998 (16.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, INC. [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖFFLER, Helmut [DE/DE]; Gottfried Keller Strasse 2-4, D-50321 Brühl (DE). MAAG, Karin [DE/DE]; Kapelle 23, D-79594 Inzlingen (DE). FEYRER, Wolfgang [DE/DE]; Gerolsteiner Strasse 4, D-50997 Köln (DE). KIMPEL, Christine [DE/DE]; Lindenbergstrasse 11, D-58332 Schwelm (DE). ZEYEN, Jens [DE/DE]; Hindenburgstrasse 91, D-42117 Wuppertal (DE). (74) Anwalt: GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP ROOS; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, 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: METHOD FOR MULTI-LAYER VARNISHING (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MEHRSCICHTLACKIERUNG (57) Abstract The invention relates to a method for multi-layer varnishing by applying filler layers and/or additional coating agent layers and by subsequently applying a coating layer of base coat/clear lacquer texture or of a pigmented finishing coat consisting of one layer onto a substrate. At least one of the layers is produced by a coating agent which is at least partially hardenable by means of radiation of high energy. After application of said coating agent, exposure to IR radiation and then to radiation of high energy are carried out. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag von Füller- und/oder weiterer Überzugsmittelschichten und anschließend von einer Decklackschicht aus einem Basislack/Klarlackaufbau oder aus einem pigmentierten Einschichtdecklack auf ein Substrat, wobei mindestens eine der Schichten aus einem mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel erstellt wird, bei dem nach Applikation des mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittels zunächst eine Bestrahlung mit IR-Strahlung und anschließend eine Bestrahlung mit energiereicher Strahlung erfolgt.		

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	Aserbaidsschan	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						

Verfahren zur Mehrschichtlackierung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Mehrschichtlackierung von Substraten unter Verwendung strahlungshärtbarer Beschichtungsmittel. Das Verfahren kann vorteilhaft Anwendung finden in der Fahrzeug- und Industrielackierung, bevorzugt in der Fahrzeugreparaturlackierung.

10

Die UV-Technologie bei der Beschichtung und Härtung ist insbesondere in der Holzbeschichtungsindustrie seit längerem Stand der Technik. Aber auch in anderen Anwendungsgebieten, so auch in der Fahrzeuglackierung, ist es bekannt geworden, mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel einzusetzen. Man nutzt auch hier die Vorteile strahlungshärtbarer Beschichtungsmittel, wie z.B. die sehr kurzen Härtungszeiten, die geringe Lösemittellemission der Beschichtungsmittel sowie die sehr gute Härte der daraus erhaltenen Beschichtungen.

15

20

Neben geeigneten strahlungshärtbaren Bindemitteln und Photoinitiatoren sind auch verschiedene Arten von Strahlungsquellen bekannt worden.

25

So beschreibt beispielsweise die DE-A- 196 35 447 ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Reparaturlackierung, wobei als Klarlack oder pigmentierter Decklack ein Beschichtungsmittel appliziert wird, das ausschließlich durch UV-Strahlung radikalisch polymerisierbare Bindemittel enthält. Die UV-Bestrahlung des applizierten Beschichtungsmittels erfolgt mit UV-Blitzlampen.

30

Die EP-A-0 540 884 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung für die Kraftfahrzeugserienlackierung durch Auftrag einer Klarlackschicht auf eine getrocknete bzw. gehärtete Basislackschicht, wobei das Klarlackbeschichtungsmittel durch radikalische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält und die Härtung der Klarlackschicht mittels UV- Strahlung durchgeführt wird. Der Auftrag des Klarlackes erfolgt bei Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge von über 550

nm oder unter Ausschluß von Licht.

Es sind auch mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel beschrieben worden, welche Bindemittel enthalten, die mittels energiereicher Strahlung und zusätzlich
5 über einen weiteren Vernetzungsmechanismus aushärten können.

Zum Beispiel werden in der DE-A-28 09 715 mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel genannt, die auf einer NCO- und acryloylfunktionellen Urethanverbindung, hergestellt aus einem Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure und einem Polyisocyanat,
10 und auf einer polyfunktionellen Hydroxylverbindung basieren.

Die EP-A-0 000 407 beschreibt mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel auf Basis eines mit Acrylsäure veresterten OH-funktionellen Polyesterharzes, einer Vinylverbindung und eines Polyisocyanates. In einem ersten
15 Härtungsschritt erfolgt die Bestrahlung mit UV-Licht und einem zweiten Härtungsschritt erfolgt die Endhärtung bei Temperaturen von 130 bis 200°C.

In der noch nicht offengelegten deutschen Patentanmeldung P 198 18 735 werden mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel vorgeschlagen, die als Bindemittel
20 Verbindungen A) mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und weiteren im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppen enthalten sowie Verbindungen B) mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und weiteren im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppen, wobei letztere reaktiv sein sollen gegenüber den zusätzlichen
25 reaktiven Gruppen der Verbindungen A). Zur vollständigen Aushärtung können die erhaltenen Beschichtungen nach der UV-Bestrahlung höheren Temperaturen von z.B. 30 bis 120°C ausgesetzt werden.

Mit den vorstehend genannten Verfahren zur mehrschichtigen Fahrzeuglackierung unter
30 Verwendung mittels energiereicher Strahlung härterer Bindemittel werden jedoch Beschichtungen erhalten, die in verschiedener Hinsicht noch verbesserungsbedürftig sind. Die Beschichtungen zeigen noch Schwächen bezüglich Bewitterungs- und Chemikalienbeständigkeit und weisen eine unbefriedigende Schleifbarkeit auf. Des

Weiteren kommt es bei den mittels energiereicher Strahlung härtbaren Beschichtungsmitteln durch den Härtungsprozeß zu einem Volumenschumpf der aufgetragenen Beschichtung, was zu Spannungen und Rißbildung im Film führt. Enthaftungserscheinungen zum Untergrund können die Folge sein. Das Problem der Rißbildung und mangelnden Zwischenschichthaftung ist noch nicht zufriedenstellend gelöst worden.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur mehrschichtigen Fahrzeuglackierung, insbesondere zur mehrschichtigen Fahrzeugreparaturlackierung, unter Verwendung zumindest teilweise strahlungshärtbarer Beschichtungsmittel bereitzustellen, mit welchem Beschichtungen erhalten werden, die frei sind von Rißbildungen und eine gute Haftung zum Untergrund aufweisen. Die erhaltenen Beschichtungen sollen eine sehr gute Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit sowie eine gute Schleifbarkeit aufweisen. Sie sollen auch bei hoher Vernetzungsdichte eine ausreichende Flexibilität zeigen. Die Beschichtungen sollen außerdem ein einwandfreies optisches Aussehen zeigen.

Die Aufgabe wird gelöst durch das einen Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag einer oder mehrerer Füllerschichten und/oder weiterer Schichten, bei denen es sich beispielsweise um übliche Zwischenschichten handeln kann, auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat, und anschließenden Auftrag einer Decklackschicht aus einem Basislack/Klarlack-Aufbau oder aus einem pigmentierten Einschichtdecklack, wobei mindestens eine der Schichten des Mehrschichtaufbaus aus einem mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel erstellt wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß nach Applikation des oder der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel(s) zunächst eine Bestrahlung mit Infrarot-Strahlung (IR-Strahlung) und anschließend eine Bestrahlung mit energiereicher Strahlung, bevorzugt Ultraviolett-Strahlung (UV-Strahlung) erfolgt, wobei die Bestrahlung mit IR-Strahlung die anschließende Bestrahlung mit energiereicher Strahlung zumindest teilweise überlappen kann.

Als energiereiche Strahlung kann insbesondere UV-Strahlung, aber auch beispielsweise Elektronenstrahlung eingesetzt werden.

5 Bevorzugt wird nach Applikation des oder der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel(s) eine Ablüftphase gewährt. Es kann sich beispielsweise um ein Ablüften von 5 bis 15 Minuten, bevorzugt 5 bis 10 Minuten bei Raumtemperatur handeln. Erst anschließend erfolgt die Bestrahlung mit IR-Strahlung.

10 Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise aushärtbaren Beschichtungsmittel können wässrig, mit Lösemitteln verdünnt oder frei von Lösemitteln und Wasser sein. Es kann sich um mittels energiereicher Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung, vollständig oder nur teilweise aushärtbare Beschichtungsmittel handeln. Bei mittels energiereicher Strahlung aushärtbaren Beschichtungsmitteln handelt es sich insbesondere um dem Fachmann
15 bekannte kationisch und/oder radikalisch härtende Beschichtungsmittel. Bevorzugt sind radikalisch härtende Beschichtungsmittel. Bei Einwirkung energiereicher Strahlung auf diese Beschichtungsmittel entstehen im Beschichtungsmittel Radikale, die eine Vernetzung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen auslösen.

20 Die bevorzugt einsetzbaren radikalisch härtenden Beschichtungsmittel enthalten übliche Prepolymere, wie Poly- oder Oligomere, die radikalisch polymerisierbare olefinische Doppelbindungen, insbesondere in Form von (Meth)acryloylgruppen im Molekül aufweisen. Die Prepolymere können in Kombination mit üblichen Reaktivverdünnern, d.h. reaktiven flüssigen Monomeren, vorliegen.

25 Beispiele für Prepolymere oder Oligomere sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, Epoxidharz(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyurethane oder Silikon(meth)acrylate mit zahlenmittleren Molekularmassen (M_n)
30 bevorzugt im Bereich von 200 bis 10000, besonders bevorzugt von 500 bis 3000 und mit durchschnittlich 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 radikalisch polymerisierbaren, olefinischen Doppelbindungen pro Molekül. Unter (Meth)acryl ist hier Acryl und/oder Methacryl zu verstehen.

Werden Reaktivverdünner verwendet, so werden sie beispielsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Prepolymeren und Reaktivverdünnern, eingesetzt. Es handelt sich um niedermolekulare definierte Verbindungen, die mono-, di- oder polyungesättigt sein können. Beispiele für solche Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbesther, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Ethylen- und Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3- und 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerintri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Trimethylolpropantri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri- und -tetra(meth)acrylat, Di- und Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat. Die Reaktivverdünner können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Reaktivverdünner Diacrylate wie z.B. Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und/oder Hexandioldiacrylat eingesetzt.

15

Die radikalisch härtenden Beschichtungsmittel enthalten Photoinitiatoren, z.B. in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe von radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Photoinitiatoren. Geeignet sind die üblichen Photoinitiatoren, wie beispielsweise Benzoin und -derivate, Acetophenon und -derivate, z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z.B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z.B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

25

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel enthalten bevorzugt neben dem mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemittelsystem ein oder mehrere weitere Bindemittel. Bei den weiteren Bindemitteln, die zusätzlich vorliegen können, handelt es sich bevorzugt um übliche mittels Additions- und/oder Kondensationsreaktionen aushärtbare Bindemittelsysteme. Es kann sich aber auch um übliche physikalisch trocknende Bindemittelsysteme oder um Kombinationen beider genannter Bindemittelsysteme handeln. Es ist auch möglich, daß das an sich mittels energiereicher

30

Strahlung härtbare Bindemittelsystem zusätzlich zu den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen zur Vernetzung durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen fähige Gruppen aufweist.

- 5 Bei den Additions- und/oder Kondensationsreaktionen im vorstehend genannten Sinne handelt es sich um dem Fachmann bekannte lackchemische Vernetzungsreaktionen wie beispielsweise die ringöffnende Addition einer Epoxidgruppe an eine Carboxylgruppe unter Bildung einer Ester- und einer Hydroxylgruppe, die Addition einer Hydroxylgruppe an eine Isocyanatgruppe unter Bildung einer Urethangruppe, die Reaktion einer
- 10 Hydroxylgruppe mit einer blockierten Isocyanatgruppe unter Ausbildung einer Urethangruppe und Abspaltung des Blockierungsmittels, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-Methylolgruppe unter Wasserabspaltung, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-Methylolethergruppe unter Abspaltung des Veretherungsalkohols, die Umesterungsreaktion einer Hydroxylgruppe mit einer
- 15 Estergruppe unter Abspaltung des Veresterungsalkohols, die Umurethanisierungsreaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Carbamatgruppe unter Alkoholabspaltung, die Reaktion einer Carbamatgruppe mit einer N-Methylolethergruppe unter Abspaltung des Veretherungsalkohols.
- 20 Bevorzugt sind im Bindemittelsystem funktionelle Gruppen enthalten, die eine Vernetzung bei niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei 20 bis 80 °C ermöglichen. Besonders bevorzugt kann es sich um Hydroxyl- und Isocyanatgruppen handeln. Die funktionellen Gruppen, insbesondere die Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen können dabei jeweils im mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemittel und/oder in einem separaten
- 25 Bindemittel vorliegen.

Bevorzugt können im Klarlack, Basislack oder Einschichtdecklack

Polyurethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate und/oder (meth)acryloylfunktionelle Poly(meth)acrylate und im Füller oder weiteren Schichten, wie Zwischenschichten,

- 30 bevorzugt Epoxid(meth)acrylate eingesetzt werden. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn die vorstehend genannten (meth)acryloylfunktionellen Bindemittel mit Bindemitteln kombiniert werden, die auf einem Vernetzungsmechanismus zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppen basieren. Die Hydroxyl- und/oder Isocyanatgruppen

können dabei auch in dem oder den (meth)acryloylfunktionellen Bindemittel(n) vorhanden sein. Es ist nur zu beachten, daß die jeweiligen Komponenten mit Hydroxylgruppen und die jeweiligen Komponenten mit Isocyanatgruppen getrennt gelagert werden müssen und erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt werden dürfen. Besonders bevorzugt und vorteilhaft einzusetzen sind Bindemittelsysteme, die (meth)acryloyl- und OH-funktionelle Komponenten und Polyisocyanate enthalten, wobei die (Meth)acryloyl- und OH-Gruppen in einer und/oder verschiedenen Bindemittelkomponenten enthalten sein können, und auch Bindemittelsysteme, enthaltend A) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten und B) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten, wobei die zusätzliche reaktive funktionelle Gruppe komplementär bzw. reaktiv ist gegenüber den zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen der Komponente A). Gegebenenfalls können im letzteren Fall noch eine oder mehrere monomere, oligomere und/oder polymere Verbindung mit mindestens einer gegenüber den zusätzlich zu den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen vorhandenen funktionellen Gruppen aus Komponente A) oder Komponente B) im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppe enthalten sein.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel können zusätzliche, für die Lackformulierung übliche Komponenten enthalten. Sie können z.B. lackübliche Additive enthalten. Bei den Additiven handelt es sich um die üblichen auf dem Lacksektor einsetzbaren Additive. Beispiele für solche Additive sind Verlaufsmittel, Antikratermittel, Antischaummittel, Katalysatoren, Haftvermittler, rheologiebeeinflussende Additive, Verdicker, Lichtschutzmittel und Emulgatoren. Die Additive werden in üblichen, dem Fachmann geläufigen Mengen eingesetzt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Beschichtungsmittel können Anteile an organischen Lösemitteln und/oder Wasser enthalten. Bei den Lösemitteln handelt es sich um übliche lacktechnische Lösemittel. Diese können aus der Herstellung der Bindemittel

- stammen oder werden separat zugegeben. Beispiele für solche Lösemittel sind ein- oder mehrwertige Alkohole, z.B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glykolether oder -ester, z.B. Diethylenglykoldialkylether, Dipropylenglykoldialkylether, jeweils mit C1- bis C6-Alkyl, Ethoxypropanol, Butylglykol; Glykole, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol und deren
- 5 Oligomere, Ester, wie z.B. Butylacetat und Amylacetat, N-Methylpyrrolidon sowie Ketone, z.B. Methylethylketon, Aceton, Cyclohexanon; aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol oder lineare oder verzweigte aliphatische C6-C12-Kohlenwasserstoffe.
- 10 Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Beschichtungsmittel können Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten. Es handelt sich dabei um die üblichen in der Lackindustrie einsetzbaren Füllstoffe und organischen oder anorganischen farb- und/oder
- effektgebenden Pigmente und Korrosionsschutzpigmente. Beispiele für anorganische oder organische Farbpigmente sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente,
- 15 Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- und Pyrrolopyrrolpigmente. Beispiele für Effektpigmente sind: Metallpigmente, z.B. aus Aluminium, Kupfer oder anderen Metallen; Interferenzpigmente, wie z.B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z.B. titandioxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente. Beispiele
- 20 für Füllstoffe sind Siliciumdioxid, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat und Talkum. In den Beschichtungsmitteln können vorteilhafterweise neben den üblichen Additiven spezielle gecoatete Füllstoffe zur Erhöhung der Kratzfestigkeit enthalten sein. Als Füllstoffe kommen hier z.B. micronisiertes Aluminiumoxid oder micronisierte Siliciumoxide in Frage. Diese Füllstoffe sind mit Verbindungen gecoatet, die UV-härtbare Gruppen
- 25 enthalten, z.B. mit acrylfunktionellen Silanen, und werden somit bei der Strahlenhärtung des Beschichtungsmittels mit einbezogen. Derartige besonders für Klarlacke geeignete transparente Füllstoffe sind als Handelsprodukte, z.B. unter dem Namen AKTISIL[®], erhältlich.
- 30 Die generelle Zusammensetzung der einsetzbaren Beschichtungsmittel, beispielsweise die Art der Pigmentierung, richtet sich danach, welche Schicht des Mehrschichtaufbaus mit dem jeweiligen Beschichtungsmittel erstellt werden soll, d. h. ob es sich beispielsweise um

einen Klarlack, einen Basislack oder einen Füller oder eine weitere übliche Zwischenschicht handelt.

- Der Auftrag der Beschichtungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren kann auf verschiedene Substrate erfolgen. Bevorzugte Substrate sind Metall- oder Kunststoffsubstrate. Die Applikation im Mehrschichtaufbau erfolgt nach üblichen Verfahren, bevorzugt mittels Spritzauftrag. Die Substrate können vorbeschichtet, beispielsweise mit einer üblichen Grundierungsschicht versehen sein.
- 10 Nach Applikation des oder der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel erfolgt die Bestrahlung mit IR-Strahlung. Es können dem Fachmann bekannte und für die Lacktrocknung übliche IR-Strahler eingesetzt werden. Der IR-Strahler wird vor der zu bestrahlenden Substratoberfläche, beispielsweise in einem Abstand von 20 bis 70 cm, positioniert. Die Bestrahlungsdauer mit IR-Strahlung kann
- 15 beispielsweise 1 bis 20 min betragen. In Abhängigkeit von Bestrahlungsdauer und Leistung der Strahlungsquelle können dabei an der Substratoberfläche Temperaturen von beispielsweise 40 bis 200°C erreicht werden. Günstigerweise sollten die Einstellungen so vorgenommen werden, daß Temperaturen von beispielsweise von 40 bis 100°C an der Substratoberfläche erreicht werden. Besonders gute Resultate werden erzielt, wenn nach
- 20 der Applikation nicht direkt mit IR-Strahlung bestrahlt wird, sondern sich eine Ablüftphase anschließt. Es kann sich beispielsweise um ein Ablüften von 5 bis 15 Minuten, bevorzugt 5 bis 10 Minuten bei Raumtemperatur handeln.

- Wenn mittels der IR-Bestrahlung die gewünschte Temperatur der Substratoberfläche
- 25 erreicht bzw. die vorgesehene Bestrahlungsdauer abgelaufen ist, kann die Bestrahlung mit energiereicher Strahlung, bevorzugt mit UV-Strahlung erfolgen.

- Die Härtung der zumindest teilweise mittels energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Strahlung härtbaren Beschichtung kann bevorzugt mit UV-Strahlungsquellen mit
- 30 Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, insbesondere von 200 bis 400 nm erfolgen.

Beispiele für einsetzbare UV-Strahlungsquellen sind z.B. Quecksilberhochdruck-, mitteldruck- und -niederdruckstrahler. Die Lampenlänge kann variieren. Gebräuchlich sind beispielsweise Lampen zwischen 5 und 200 cm Lampenlänge. In Abhängigkeit vom speziellen Anwendungsfall und von der benötigten Strahlungsenergie können Lampen- und Reflektorgeometrie in üblicher Weise aufeinander abgestimmt sein. Die jeweilige Lampenleistung kann beispielsweise zwischen 20 und 250 W/cm (Watt pro cm Lampenlänge) variieren. Bevorzugt werden Lampen mit Leistungen zwischen 80 und 120 W/cm eingesetzt. Gegebenenfalls können die Quecksilberlampen durch Einbringen von Metallhalogeniden auch dotiert sein. Beispiele dotierter Strahler sind Eisen- oder Galliumquecksilberlampen.

Weitere Beispiele für UV-Strahlungsquellen sind Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, UV-Laser, UV-Punktstrahler, wie z.B. UV-emittierende Dioden und Schwarzlichtröhren. Neben diesen kontinuierlich arbeitenden UV-Strahlungsquellen können jedoch auch diskontinuierliche UV-Strahlungsquellen eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich hierbei um sogenannte Hochenergieblitzleinrichtungen (kurz: UV-Blitzlampen). Die UV-Blitzlampen können eine Mehrzahl von Blitzröhren, beispielsweise mit inertem Gas, wie Xenon, gefüllte Quarzröhren, enthalten. Die UV-Blitzlampen weisen beispielsweise eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux, bevorzugt von 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung auf. Die Energie pro Blitzentladung kann beispielsweise 1 bis 10 kJoule betragen.

Die UV-Strahlungsquellen sind im allgemeinen in eine UV-Anlage integriert, die normalerweise aus den UV-Strahlungsquellen, dem Reflektorsystem, der Stromversorgung, elektrischen Steuerungen, der Abschirmung, dem Kühlsystem und der Ozonabsaugung besteht. Andere Anordnungen sind natürlich auch möglich, ebenso können einzelne der genannten Bestandteile weggelassen werden.

Die Betrachtungsdauer mit UV-Strahlung kann beim Einsatz von UV-Blitzlampen als UV-Strahlungsquelle beispielsweise im Bereich von 1 Millisekunde bis 400 Sekunden, bevorzugt von 4 bis 160 Sekunden, je nach Anzahl der gewählten Blitzentladungen, liegen. Die Blitze können beispielsweise etwa alle 4 Sekunden ausgelöst werden. Die

Härtung kann beispielsweise durch 1 bis 40 aufeinanderfolgende Blitzentladungen erfolgen.

5 Beim Einsatz kontinuierlicher UV-Strahlungsquellen kann die Bestrahlungsdauer beispielsweise im Bereich von einigen Sekunden bis etwa 5 Minuten, bevorzugt unter 5 Minuten liegen.

10 Der Abstand der UV-Strahlungsquellen zur zu bestrahlenden Substratoberfläche kann beispielsweise 5 bis 60 cm betragen. Die Abschirmung der UV-Strahlungsquellen zur Vermeidung von Strahlungsausstritt kann z.B. durch Verwendung eines entsprechend ausgekleideten Schutzgehäuses um eine transportable Lampeneinheit oder mit Hilfe anderer, dem Fachmann bekannter Sicherheitsmaßnahmen, erfolgen.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Mehrschichtlackierung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß nach Applikation des oder der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel(s) zunächst eine Bestrahlung mit IR-Strahlung und anschließend eine Bestrahlung mit energiereicher Strahlung erfolgt, kann in verschiedenen Ausführungsformen durchgeführt werden.

20 So ist es beispielsweise möglich, die UV-Bestrahlungsphase an die beendete IR-Bestrahlungsphase anzuschließen oder die UV-Bestrahlung bei fortlaufender IR-Bestrahlung zu beginnen. Im letzteren Fall können IR- und UV-Bestrahlungsphase teilweise oder ganz überlappen, d.h. die IR-Bestrahlungsphase kann vor oder gleichzeitig mit Beendigung der UV-Bestrahlungsphase abgeschlossen werden.

25

Ebenso ist es möglich, an die abgeschlossene UV-Bestrahlungsphase eine weitere IR-Bestrahlungsphase anzuschließen. Die nachgeschaltete IR-Bestrahlungsphase kann beispielsweise 0,5 bis 30 Minuten betragen. Ansonsten gelten die vorstehend bereits gemachten Aussagen bezüglich der IR-Bestrahlung. Im Falle einer sich an die UV-
30 Bestrahlungsphase anschließenden IR-Bestrahlungsphase können in Reihenfolge IR-, UV- und IR-Bestrahlung nacheinander durchgeführt werden oder die IR-Bestrahlungsphase erstreckt sich über die gesamte Bestrahlungszeit, d.h. die IR-Bestrahlung wird vor, während und auch nach der UV-Bestrahlungsphase durchgeführt.

Die Bestrahlungsphasen IR-Bestrahlung und anschließende UV-Bestrahlung können je nach Bedarf auch mehrmals hintereinander wiederholt werden.

- 5 Bei jeder der genannten Ausführungsformen können die Bestrahlungsdauer pro Bestrahlungsintervall und die Gesamtbestrahlungsdauer variiert werden.

Desweiteren ist es auch möglich die miteinander gekoppelten Bestrahlungsintervalle IR- und UV-Bestrahlung im Zusammenhang mit der Durchführung mehrerer Spritzgänge, 10 mehrerer Arbeitsgänge oder im Zusammenhang mit der Strahlungshärtung mehrerer aufeinander folgender Schichten des Mehrschichtaufbaues anzuwenden.

Beispielsweise kann nach Applikation des zumindest teilweise strahlungshärtbaren Beschichtungsmittels in einem Spritzgang zunächst eine Zwischenhärtung mit IR- 15 Bestrahlung und eine anschließende UV-Bestrahlung erfolgen, nachfolgend wird das Beschichtungsmittel in einem oder mehreren weiteren Spritzgängen aufgebracht und es erfolgt wiederum zunächst eine IR- und anschließend eine UV-Bestrahlung. Diese Arbeitsweise ist beispielsweise bei der Applikation von in höheren Schichtdicken, z.B. bis 400 μm , gewünschten Füllerschichten besonders vorteilhaft.

20

Ebenso ist es möglich, im Mehrschichtaufbau zunächst einen zumindest teilweise strahlungshärtbaren Basislack zu applizieren und zunächst einer IR- und nachfolgend einer UV-Bestrahlung zu unterwerfen. Danach kann ein zumindest teilweise strahlungshärtbarer Klarlack appliziert und wieder zunächst einer IR- und nachfolgend einer UV-Bestrahlung 25 unterworfen werden. Gegebenenfalls kann sich in beiden Fällen eine weitere IR-Bestrahlung an die UV-Bestrahlung anschließen. Die Strahlungshärtung der einzelnen Schichten des Mehrschichtaufbaues sowie der mittels mehrerer Spritzgänge aufgetragenen Schichten kann dabei jeweils mit unterschiedlicher Strahlungsintensität und unterschiedlicher Bestrahlungsdauer für jede Schicht einzeln oder für zwei oder mehrere 30 Schichten gemeinsam erfolgen.

Zur erfindungsgemäßen Bestrahlung der lackierten Substratoberflächen ist es beispielsweise möglich, IR-Strahler und UV-Strahler nebeneinander zu positionieren und

entsprechend zu schalten oder die Strahler gegebenenfalls wechselseitig vor der zu bestrahlenden Substratoberfläche zu positionieren. Es besteht auch die Möglichkeit einen sogenannten Kombi-Strahler einzusetzen, der IR- und UV-Strahlungsquelle in einem Gerät beinhaltet. Beispielsweise können in letzterem Fall IR- und UV-Lampen in dem
5 Gerät abwechselnd nebeneinander angeordnet sein.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ein oder mehrere zumindest teilweise mittels energiereicher Strahlung aushärtbare Schichten eines üblichen Mehrschichtaufbaus in der Fahrzeuglackierung gehärtet werden. Dabei kann es sich beispielsweise um einen
10 Mehrschichtaufbau aus Grundierung, Füller, Basislack und Klarlack oder aus Grundierung, Füller und Einschichtdecklack handeln. Es können dabei ein oder mehrere Schichten des Mehrschichtaufbaus aus zumindest teilweise strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln erstellt werden.

15 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden rißbildungsfreie Beschichtungen mit sehr guter Haftung zum Untergrund und sehr guter Zwischenschichthaftung erhalten. Die applizierten Beschichtungen zeigen eine ausreichende Standfestigkeit und nach Härtung ein einwandfreies optisches Aussehen. Chemikalien- und Bewitterungsbeständigkeit sind sehr gut. Die erhaltenen Beschichtungen zeigen bei hoher Vernetzungsdichte gleichzeitig
20 eine ausreichende Flexibilität. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstellte Füllerbeschichtungen sind sehr gut schleifbar.

Die Erfindung soll an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

25 **Beispiel 1**

Zunächst wurde ein mittels UV-Strahlung härtpbarer Klarlack hergestellt. Dazu wurden folgende Komponenten miteinander vermischt und mittels Schnellrührer einige Minuten homogenisiert:

- 55 g eines handelsüblichen OH- und acryloylfunktionellen Bindemittels (Jägalux 5154)
- 30 10 g eines handelsüblichen Polyisocyanates (Desmodur N 75)
- 3,8 g eines handelsüblichen Photoinitiators auf Basis Arylphosphinoxid (Lucirin TPO)
- 0,5 g eines handelsüblichen Verlaufsmittels (Byketol OK)

2,5 g Butylacetat

Erstellung eines Mehrschichtaufbaus

Auf ein durch kathodische Elektrottauchlackierung (KTL) beschichtetes Blech wurde eine
5 Füllerschicht (Bindemittelbasis: 2K-Polyurethan, lösemittelbasierend) in einer
resultierenden Trockenfilmschichtdicke von ca. 80 µm aufgebracht und nach kurzer
Ablüftzeit bei Raumtemperatur 30 Minuten bei 60°C gehärtet.

Auf die Füllerschicht wurde ein Wasserbasislack (hergestellt entsprechend DE-A-196 43
10 802 , Herstellungsbeispiel 4) in einer resultierenden Trockenfilmschichtdicke von 13 bis
15 µm appliziert. Nach einer Ablüftphase von 20 Minuten bei Raumtemperatur, wurde der
wie vorstehend beschrieben hergestellte mittels UV-Strahlung härtbare Klarlack in einer
resultierenden Trockenfilmschichtdicke von 40-50 µm appliziert.

15 Nach einer Ablüftphase von 5 Minuten bei Raumtemperatur erfolgte eine IR-Bestrahlung
des applizierten Klarlackes. Die Bestrahlungszeit betrug 5 Minuten. Anschließend erfolgte
die UV-Bestrahlung mit einer UV-Blitzlampe (Leistung 3500 Ws). Die Bestrahlung
erfolgte mit 30 Blitzen, die im Abstand von etwa 4 s ausgelöst wurden, bei einem
Objektabstand von ca. 20 cm.

20

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, nur mit dem Unterschied, daß an die UV-
Bestrahlung eine weitere IR-Bestrahlung (5 Minuten Bestrahlungszeit) angeschlossen
wurde.

25

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, daß nach Applikation des
Klarlackes nach einer Ablüftphase von 30 Minuten bei Raumtemperatur direkt die UV-
Bestrahlung mit einer UV-Blitzlampe (Leistung 3500 Ws) erfolgte. Die UV-Bestrahlung
30 erfolgte mit 30 Blitzen, die im Abstand von ca. 4 s ausgelöst wurden, bei einem
Objektabstand von ca. 20 cm.

Vergleich der lacktechnischen Ergebnisse

	Beispiel 1	Beispiel 2	Vgl.-Bsp. 1
Feucht/Warm-Test (1) (2)	1/1	1/1	1/3
Haftung (3)	0-1	1	1-2
Haftung (3) nach Feucht/Warm-Test (1)	2	2-3	3
Optik	i.O.	i.O.	leichte Mikrostruktur

(1) Feucht/Warm-Test nach DIN 50017

5 (2) Beurteilung der Blasenbildung nach DIN 53209

(3) Gitterschnitt in Anlehnung an DIN 53151

i.O. in Ordnung

Patentansprüche:

5

1. Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag einer oder mehrerer Füller- und/oder weiterer Überzugsmittelschichten auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat und anschließend einer Decklackschicht aus einem Basislack/Klarlackaufbau oder aus einem pigmentierten Einschichtdecklack, wobei mindestens eine der Schichten des Mehrschichtaufbaus aus einem mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel erstellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß nach Applikation des oder der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel(s) zunächst eine Bestrahlung mit IR-Strahlung und anschließend eine Bestrahlung mit energiereicher Strahlung erfolgt, wobei die Bestrahlung mit IR-Strahlung die anschließende Bestrahlung mit energiereicher Strahlung zumindest teilweise überlappen kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Applikation der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel eine Ablüftphase bei Raumtemperatur durchgeführt wird, worauf die Bestrahlung mit der IR-Strahlung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als zumindest teilweise durch energiereiche Strahlung härtbare Schicht eine Füllerschicht, eine pigmentierte Decklackschicht, eine Basislackschicht und/oder eine Klarlackschicht appliziert wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittels energiereicher Strahlung härtbaren Beschichtungsmittel zusätzlich mittels Additions- und/oder Kondensationsreaktionen aushärtbare Bindemittelsysteme enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zusätzlich enthaltenen Bindemittelsystemen um solche auf der Basis von OH-funktionellen und NCO-funktionellen Bindemittelkomponenten handelt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die durch energiereiche Strahlung härtbaren Beschichtungsmittel (meth)acryloylfunktionelle Bindemittel enthalten, die zusätzlich reaktive funktionelle Gruppen aufweisen.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zusätzlichen funktionellen Gruppen um OH- und/oder NCO-Gruppen handelt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend an die Bestrahlung mit energiereicher Strahlung noch eine IR-Bestrahlung durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Reparaturlackierung, insbesondere von Fahrzeugen durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B05D3/06 B05D3/02

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 B05D

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	DE 44 21 558 A (ZELLER & GMELIN GMBH & CO ;OSMETRIC ENTWICKLUNGS UND PROD (DE)) 21 December 1995 (1995-12-21) column 5, line 29 - line 35; claims	1
A	DE 195 33 858 A (IHD INST FUER HOLZTECHNOLOGIE) 3 July 1997 (1997-07-03) the whole document	1

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

4 April 2000

Date of mailing of the international search report

12/04/2000

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

Brothier, J-A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09064

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4421558	A	21-12-1995	NONE	
DE 19533858	A	03-07-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Altkennzeichen

PCT/EP 99/09064

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B05D3/06 B05D3/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B05D

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	DE 44 21 558 A (ZELLER & GMELIN GMBH & CO ;OSMETRIC ENTWICKLUNGS UND PROD (DE)) 21. Dezember 1995 (1995-12-21) Spalte 5, Zeile 29 - Zeile 35; Ansprüche	1
A	DE 195 33 858 A (IHD INST FUER HOLZTECHNOLOGIE) 3. Juli 1997 (1997-07-03) das ganze Dokument	1

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 erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer 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

4. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/04/2000

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

Brothier, J-A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09064

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4421558 A	21-12-1995	KEINE	
DE 19533858 A	03-07-1997	KEINE	