

(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
12. Januar 2012 (12.01.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/004075 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 5/02 (2006.0 1) C09D 7/12 (2006.0 1)
C09D 7/00 (2006.0 1) B05D 7/00 (2006.0 1)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP201 1/059450

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juni 2011 (08.06.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 026 407.5 7. Juli 2010 (07.07.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS GMBH [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 481 65 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEINMETZ, Bernhard [DE/DE]; Am Schnellen 19, 97535 Rüttschenhausen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF COATINGS GMBH; GKD/MPP Patentabteilung, Glasuritstrasse 1, 48165 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz V)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A COLOR- AND/OR EFFECT-PRODUCING MULTILAYER COATING, IN WHICH THE COLOR-FORMING COATING COMPOUND CONTAINS A SUBSTITUTED CYCLOHEXANOL IN ORDER TO REDUCE THE NUMBER OF PINHOLES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FARB-UND/ODER EFFEKTGEBENDEN MEHRSCHEITIGEN LACKIERUNG, WOBEI DIE FARBILDENDE BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG EIN SUBSTITUIERTES CYCLOHEXANOL ENTHÄLT ZUR VERMINDERUNG DER NADELSTICHANZAHL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a color- and/or effect-producing multilayer coating, wherein (1) a pigmented aqueous base coating is applied onto a Substrate, (2) a polymer film is formed from the coating that is applied in step (1), (3) a clear coating is applied onto the base coating layer that is thus obtained, and then (4) the base coating layer is cured together with the clear coating layer. The method according to the invention is characterized in that a pigmented aqueous base coating is used in step (1), said base coating containing at least one cyclohexanol that is substituted in the 2- and 5-position and/or at least one cyclohexanol that is substituted in the 3- and 5-position and/or at least one monosubstituted cyclohexanol. The substituents are optionally branched alkyl groups with 1 to 5 C atoms and can consist of a bridged isopropylene group in the case of a Substitution in the 2- and 5-position. The substituted cyclohexanol or the mixture of substituted cyclohexanols is present in a quantity of 0.1 to 5 wt.% with respect to the weight of the aqueous base coating that is applied in step (1).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer farb-und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierung, bei dem (1) ein pigmentierter wässriger Basislack auf ein Substrat aufgebracht wird, (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird, (3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend (4) die Basislackschicht zusammen mit der Klarlackschicht gehärtet wird, Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, der mindestens ein in 2- und 5-Stellung und/oder mindestens ein in 3- und 5-Stellung und/oder mindestens ein monosubstituiertes Cyclohexanol enthält, wobei die Substituenten ggf. verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen sind und im Falle einer Substitution in 2- und 5-, Stellung aus einer verbrückenden Isopropylengruppe bestehen können und wobei das substituierte Cyclohexanol oder die Mischung aus substituierten Cyclohexanolen in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des in Stufe (1) aufgetragenen wässrigen Basislacks, vorliegt.



WO 2012/004075 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FÄRB -UND/ODER EFFEKTGEBENDEN MEHRSCICHTIGEN LACKIERUNG, WOBEI DIE FARBBILDENDE BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG EIN SUBSTITUIERTES CYCLOHEXANOL ENTHÄLT ZUR VERMINDERUNG DER NADELSTICHANZAHL

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer färb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierung, bei dem

- (1) ein pigmentierter wässriger Basislack auf ein Substrat aufgebracht
10 wird,
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird,
- (3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend
- 15 (4) die Basislackschicht zusammen mit der Klarlackschicht gehärtet wird.

Die Erfindung betrifft außerdem pigmentierte wässrige Basislacke, die zur Herstellung von färb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierungen
20 geeignet sind.

Das oben beschriebene Verfahren ist bekannt (vgl. z.B. die deutsche Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1, Seite 17, Zeile 37, bis Seite 19, Zeile 22, oder das deutsche Patent DE 100 43 405 C 1, Spalte 3, Absatz [001 8], und
25 Spalte 8, Absatz [0052], bis Spalte 9, Absatz [0057], in Verbindung mit Spalte 6, Absatz [0039], bis Spalte 8, Absatz [0050]) und wird beispielsweise in großem Umfang sowohl für die Erstlackierung (OEM) als auch für die Reparaturlackierung von Automobilkarossen eingesetzt.

30 Mit dem in Rede stehenden sogenannten basecoat/clearcoat Verfahren werden im Nass-in-nass Verfahren färb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierungen erhalten, die insbesondere im Hinblick auf das Auftreten von als kleinste Löcher in Klar- und Basislackschicht sichtbaren Nadelstichen verbesserungsbedürftig sind.

In der EP 1 054 930 B 1 wird vorgeschlagen, dem Basislack zur Verbesserung der Nadelstichresistenz einen Alkohol mit wenigstens 7 aufeinander folgenden C-Atomen im Alkylteil zuzugeben.

- 5 Trotz dieses Ansatzes besteht weiterhin Bedarf nach befriedigenden Lösungen für die Nadelstichproblematik.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht somit in der Bereitstellung eines Verfahrens der oben beschriebenen Art mit dem färb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierungen erhältlich sind, die gegenüber den Lackierungen des Standes der Technik verbessert sind. Die Lackierungen sollen insbesondere keine oder nur sehr wenige Nadelstiche und/oder eine erhöhte Nadelstichgrenze aufweisen. Als Nadelstichgrenze wird die Trockenschichtdicke der Basislackschicht bezeichnet, ab der Nadelstiche auftreten.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, dass in Stufe (1) des oben beschriebenen basecoat/clearcoat Verfahrens ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, der mindestens ein in 2- und 5-Stellung und/oder mindestens ein in 3- und 5-Stellung und/oder mindestens ein monosubstituiertes Cyclohexanol enthält, wobei die Substituenten ggf. verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen sind und im Falle einer Substitution in 2- und 5-, Stellung aus einer verbrückenden Isopropylengruppe bestehen können und wobei das substituierte Cyclohexanol oder die Mischung aus substituierten Cyclohexanolen in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des in Stufe (1) aufgetragenen wässrigen Basislacks, vorliegt.

Die Erfindung betrifft auch die oben beschriebenen, in Stufe (1) des basecoat/clearcoat Verfahrens einsetzbaren pigmentierten wässrigen Lacke.

30

In Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens können im Prinzip alle bekannten wässrigen Basislacke eingesetzt werden, wenn sie wenigstens eines der oben definierten Cyclohexanolderivate in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, enthalten. Basislacke werden

dann als „wässrig“ bezeichnet, wenn sie 30 bis 70 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks enthalten. Die Begriffe „wässriger Basislack“ und „Wasserbasislack“ werden in dieser Anmeldung als gleichbedeutende Begriffe verwendet.

5

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke enthalten färb- und/oder effektgebende Pigmente.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Basislacke eingesetzt, die als Bindemittel physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel enthalten. Besonders bevorzugt ist als Bindemittel mindestens ein gesättigtes oder ungesättigtes Polyurethanharz enthalten. Derartige Polyurethanharz enthaltende Lacke können ebenfalls üblicherweise physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet werden.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „ physikalische Härtung“ die Bildung eines Films durch Abgabe von Lösemittel aus Polymerlösungen oder Polymerdispersionen. Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „ thermische Härtung“ die durch Hitze initiierte Vernetzung einer Lackschicht, bei der entweder ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel und/oder selbstvernetzende Bindemittel angewandt werden. Das Vernetzungsmittel enthält reaktive funktionelle Gruppen, die zu den in den Bindemitteln vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen komplementär sind. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder autoreaktiven funktionellen Gruppen, d.h. Gruppen, die "mit sich selbst" reagieren, bereits in den Bindemittelmolekülen vorhanden, liegen selbstvernetzende Bindemittel vor. Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen und autoreaktiver funktioneller Gruppen sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 665 A 1, Seite 7, Zeile 28, bis Seite 9, Zeilen 24, bekannt.

25
30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder γ -Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, und

5 Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Alphastrahlung, Protonenstrahlung oder Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, zu verstehen. Die Härtung durch UV-Strahlung wird üblicherweise durch radikalische oder kationische Photoinitiatoren initiiert.

10 Werden die thermische Härtung und die Härtung mit aktinischem Licht gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“.

In der vorliegenden Erfindung sind Basislacke bevorzugt, die thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung also mittels „Dual Cure“ härtbar sind.

15 Insbesondere solche, die als Bindemittel ein Polyurethanharz und als Vernetzungsmittel ein Aminoplastharz oder ein blockiertes oder unblockiertes Polyisocyanat enthalten. Unter den Aminoplastharzen sind insbesondere Melaminharze bevorzugt.

20 Geeignete gesättigte oder ungesättigte Polyurethanharze werden beispielsweise beschrieben in

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 11 498 A 1, Spalte 1, Zeilen 29 bis 49, und Spalte 4, Zeile 23, bis Spalte 11, Zeile 5,

25

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1, Seite 4, Zeile 19, bis Seite 13, Zeile 48,
- der europäischen Patentanmeldung EP 0 228 003 A 1, Seite 3, Zeile 24, bis Seite

30

- 5, Zeile 40,
- der europäischen Patentanmeldung EP 0 634 431 A 1, Seite 3, Zeile 38, bis Seite 8, Zeile 9, oder

- der internationalen Patentanmeldung WO 92/15405, Seite 2, Zeile 35, bis Seite 10, Zeile 32.

Die Polyurethanharze enthalten zur Stabilisierung vorzugsweise entweder

5

- funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen oder
- 10 funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen und/oder
- nicht ionische hydrophile Gruppen.

15 Die Polyurethanharze sind linear oder enthalten Verzweigungen. Sie können auch als Pfropfpolymer vorliegen. In diesem Fall sind sie bevorzugt mit Acrylatgruppen gepfropft. Die entsprechenden Acrylatgruppen werden vorzugsweise nach Herstellung einer Polyurethan-Primärdispersion in das Polymer eingeführt.

20

Solche Pfropfpolymer sind dem Fachmann gut bekannt und werden beispielsweise in der DE 199 48 004 A 1 beschrieben.

25 Wenn die bevorzugt eingesetzten Basislacke als selbstvernetzende Systeme vorliegen, dann liegt der Polyurethanharzgehalt bei 50 bis 100 Gew.-% bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den filmbildenden Festkörper des Basislacks.

30 Unter filmbildendem Festkörper ist der nichtflüchtige Gewichtsanteil des Beschichtungsstoffes ohne Pigmente und/oder Füllstoffe, der nach zweistündiger Trocknung bei 120 °C als Rückstand verbleibt, zu verstehen.

Im Falle von fremdvernetzenden Systemen liegt der Polyurethanharzgehalt zwischen 10 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 15 und 75 Gew.-% und

besonders bevorzugt zwischen 20 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf den filmbildenden Festkörper des Basislacks.

Es ist erfindungswesentlich, dass die in Stufe (1) des erfindungsgemäßen
5 Verfahrens eingesetzten wässrigen Basislacke mindestens ein in 2- und 5-
Stellung und/oder mindestens ein in 3- und 5-Stellung und/oder mindestens ein
monosubstituiertes Cyclohexanol enthalten, wobei die Substituenten ggf.
verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, vorzugsweise Methylgruppen
und/oder Isopropylgruppen und/oder Tertiärbutylgruppen und/oder im Falle einer
10 Substitution in 2- und 5- Stellung eine verbrückende Isopropylengruppe, sind,
und wobei das substituierte Cyclohexanol oder die Mischung aus substituierten
Cyclohexanolen in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 4,5
Gew. % und ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 4 Gew. %, bezogen auf das
Gewicht des in Stufe (1) aufgetragenen wässrigen Basislacks, vorliegt.

15

Wenn der Gehalt an den erfindungsgemäß eingesetzten substituierten
Cyclohexanolen oder an einem Gemisch der erfindungsgemäß eingesetzten
Cyclohexanole unter 0,1 Gew.% liegt, wird die der Erfindung zugrundeliegende
Aufgabe nicht gelöst. Liegt der Gehalt bei mehr als 5 Gew.-% müssen unter
20 Umständen Nachteile, wie z.B. eine Haftungsverschlechterung bei unterbrannten
Aufbauten, in Kauf genommen werden.

Als substituierte Cyclohexanole werden vorzugsweise Methylcyclohexanol
und/oder Tertiärbutylcyclohexanol und besonders bevorzugt 2-Isopropyl-5-
25 methylcyclohexanol (Menthol), 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, 4-
Methylcyclohexanol, 4-Tertiärbutylcyclohexanol und/oder 1,7,7-
Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (Borneol und/oder Isoborneol) eingesetzt.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke noch
30 mindestens einen Zusatzstoff enthalten. Beispiele für derartige Zusatzstoffe sind
rückstandsfrei oder im Wesentlichen rückstandsfrei thermisch zersetzbare Salze,
Vernetzungsmittel wie die oben genannten Aminoplastharze und blockierten oder
unblockierten Polyisocyanate, organische Lösemittel, Reaktivverdünner,
transparente Pigmente, Füllstoffe, molekulardispers lösliche Farbstoffe,

Nanopartikel, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Entlüftungsmittel, Emulgatoren, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Initiatoren für radikalische Polymerisationen, Haftvermittler, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Sag-Control-Agents (SCAs), Flammschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Sikkative, Biozide, Mattierungsmittel und Verdicker. Als Verdicker eignen sich anorganische Verdicker aus der Gruppe der Schichtsilikate. Neben den anorganischen Verdickern können jedoch auch ein oder mehrere organische Verdicker eingesetzt werden. Diese werden vorzugsweise gewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt Viscalex HV30 (Ciba, BASF) und Polyurethanverdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt DSX® 1550 der Firma Cognis. Als (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker werden solche bezeichnet, die neben Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch ein oder mehrere Acrylsaureester (das heißt Acrylate) und/oder ein oder mehrere Methacrylsäureester (das heißt Methacrylate) einpolymerisiert enthalten. Den (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdickern gemein ist, dass diese in alkalischem Medium, das heißt bei pH-Werten > 7, insbesondere > 7,5 durch Salzbildung der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, das heißt durch die Bildung von Carboxylatgruppen einen starken Viskositätsanstieg zeigen. Werden (Meth)acrylsäureester eingesetzt, die aus (Meth)acrylsäure und einem C1-C6-Alkanol gebildet werden, so erhält man im wesentlichen nicht-assoziativ wirkende (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker, wie beispielsweise das oben genannte Viscalex HV30. Im Wesentlichen nicht-assoziativ wirkende (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker werden in der Literatur auch als ASE-Verdicker („Alkali Soluble/Swellable Emulsion“, alkalisch lösliche/quellbare Emulsion oder Dispersion) bezeichnet. Als (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker sind jedoch auch sogenannte HASE-Verdicker („Hydrophobically Modified Anionic Soluble Emulsions“, hydrophob modifizierte anionisch lösliche Emulsion oder Dispersion) einsetzbar. Diese werden erhalten, wenn als Alkanol anstelle oder zusätzlich zu den C1-C6-Alkanolen solche mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise 7 bis 30, oder 8 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. HASE-Verdicker wirken im Wesentlichen assoziativ verdickend. Die einsetzbaren (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker eignen sich aufgrund

ihrer verdickenden Eigenschaften nicht als Bindemittel-Harze, sie fallen somit nicht unter die als Bindemittel bezeichneten physikalisch, thermisch oder thermisch und aktinisch härtbaren Bindemitteln und sind somit explizit verschieden zu den Poly(meth)acrylat basierten Bindemitteln, die in den
5 erfindungsgemäßen Basislackzusammensetzungen eingesetzt werden können. Als Polyurethanverdicker sind die in der Literatur als HEUR („Hydrophobically Modified Ethylene Oxide Urethane Rheology Modifiers“, hydrophob modifizierte Ethylenoxid-Urethan-Rheologieadditive) bezeichneten, assoziativ wirkenden Verdicker zu verstehen. Chemisch handelt es sich hierbei um nichtionische
10 verzweigte oder unverzweigte Blockcopolymere aus Polyethylenoxid-Ketten (manchmal auch Polypropylenoxid-Ketten), die über Urethanbindungen miteinander verknüpft sind und die endständige langkettige Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen tragen. Typische Alkylgruppen sind beispielsweise Dodecyl oder Stearyl-Gruppen, eine typische Alkenylgruppe
15 ist beispielsweise eine Oleylgruppe, eine typische Arylgruppe ist die Phenylgruppe und eine typische alkylierte Arylgruppe ist beispielsweise eine Nonylphenylgruppe. Die Polyurethan-Verdicker eignen sich aufgrund ihrer verdickenden Eigenschaften und Struktur nicht als physikalisch, thermisch oder thermisch und physikalisch härtbare Bindemittel-Harze. Sie sind somit explizit
20 verschieden zu den Polyurethanen, die in den erfindungsgemäßen Basislack-Zusammensetzungen als Bindemittel eingesetzt werden können.

Geeignete Zusatzstoffe der vorstehend genannten Art sind beispielsweise aus

- 25 der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1, Seite 14, Zeile 4, bis Seite 17, Zeile 5,
- dem deutschen Patent DE 100 43 405 C 1, Spalte 5, Absätze [0031] bis [0033],
30 bekannt. Sie werden in den üblichen und bekannten Mengen eingesetzt.

Der Festkörpergehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke kann je nach den Erfordernissen des Einzelfalls variieren. In erster Linie richtet sich der Festkörpergehalt nach der für die Applikation, insbesondere Spritzapplikation,

erforderlichen Viskosität, so dass er vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme weniger orientierender Versuche eingestellt werden kann.

- 5 Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Basislacke bei 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 10 bis 65 Gew.-% und insbesondere bevorzugt bei 15 bis 60 Gew.-%.

10 Unter Festkörpergehalt ist derjenige Gewichtsanteil zu verstehen, der unter festgelegten Bedingungen beim Eindampfen als Rückstand verbleibt. In der vorliegenden Anmeldung wurde der Festkörper nach DIN EN ISO 3251 bestimmt. Die Messdauer betrug 60 min bei 125°C.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke kann unter Einsatz der für die Herstellung von Basislacken üblichen und bekannten Mischverfahren und Mischaggregate erfolgen.

20 Die erfindungsgemäßen Basislacke können sowohl als Einkomponenten(1 K), Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Systeme zur Anwendung kommen.

25 In Einkomponenten(1 K)-Systemen liegen Bindemittel und Vernetzungsmittel nebeneinander, d.h. in einer Komponente, vor. Voraussetzung hierfür ist, dass die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung miteinander vernetzen.

30 In Zweikomponenten(2K)-Systemen liegen Bindemittel und Vernetzungsmittel getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vor, die erst kurz vor der Applikation zusammengegeben werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn Bindemittel und Vernetzungsmittel bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren. Lacke dieser Art werden vor allem zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate, insbesondere in der Autoreparaturlackierung, angewandt.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können metallische und nichtmetallische Substrate, insbesondere Kunststoffsubstrate, vorzugsweise Automobilkarosserien oder Teile davon lackiert werden.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der in den erfindungsgemäßen Basislacken eingesetzten substituierten Cyclohexanole bzw. Mischungen aus substituierten Cyclohexanolen zur Erhöhung der Nadelstichgrenze und/oder zur Verminderung der Nadelstichanzahl in wässrigen pigmentierten Lacken.

10

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen erläutert werden.

Beispiele

1. Herstellung eines silbernen Wasserbasislacks 1

- 5 Die in der Tabelle A unter „ wässrige Phase“ aufgeführten Komponenten werden in der angegebenen Reihenfolge zu einer wässrigen Mischung zusammengerührt. Im nächsten Schritt wird aus den unter „ organische Phase“ aufgeführten Komponenten eine organische Mischung hergestellt. Die organische Mischung wird zur wässrigen Mischung gegeben. Sodann wird 10
- 10 min lang gerührt und mit Hilfe von deionisiertem Wasser und Dimethylethanolamin auf einen pH Wert von 8 und eine Spritzviskosität von 58 mPas bei einer Scherbelastung von 1000/sec, gemessen mit einem Rotations-Viskosimeter (Gerät Rheomat RM 180 der Firma Mettler-Toledo) bei 23°C, eingestellt.

15

Tabelle A

Komponente	Gewichtsteile
Wässrige Phase	
3%ige Na-Mg-Schichtsilikatlösung	26
Deionisiertes Wasser	3
Butylglykol	1,75
Polyurethanacrylat; hergestellt gemäß S. 7, Z. 55-S.8, Z. 23 der DE-A-4437535	4,5
20.5 Gew. % ige Lösung DSX 1550 (Cognis) Rheologiemittel	0,6
Polyester; hergestellt gemäß Beispiel D, Spalte 16, Z. 37-59 der DE-A-4009858	3,2
Tensid S (BASF)	0,3
Butylglykol	0,55
Cymel 203; Melaminformaldehydharz, erhältlich von Cytec	4,1
10%iges Dimethylethanolamin in Wasser	0,3
Deionisiertes Wasser	6
Polyurethanacrylat; hergestellt gemäß S. 19, Z. 44-S. 20, Z. 7 der DE-A-1 998004	20,4

Tensid Surfynol® 104 der Firma Air Products (52%ig)	1,6
Butylglykol	0,5
3 Gew.%ige wässrige Viscalex HV 30 Lösung; Rheologiemittel, erhältlich von BASF, in Wasser	3,9
Organische Phase	
Mischung zweier handelsüblicher Aluminiumpigmente erhältlich von Firma Altana-Eckart	6,2
Butylglykol	7,5
Polyester; hergestellt gemäß Beispiel D, Spalte 16, Z. 37- 59 der DE-A-4009858	5

Wasserbasislack E 1:

Zur Herstellung des Vergleichswasserbasislacks E 1 wurde der Wasserbasislack 1 mit 1,5 Gewichtsteilen von kommerziell erhältlichem 1-Octanol versetzt.

5

Wasserbasislack E2:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E2 wurde der Wasserbasislack 1 mit 1,5 Gewichtsteilen von kommerziell erhältlichem 3,3,5-Trimethylcyclohexanol versetzt.

10

Wasserbasislack E3:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E3 wurde der Wasserbasislack 1 mit 1,5 Gewichtsteilen von kommerziell erhältlichem 4-tert-Butylcyclohexanol versetzt.

15

Wasserbasislack E4:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E4 wurde der Wasserbasislack 1 mit 1,5 Gewichtsteilen von kommerziell erhältlichem racemischen Menthol versetzt.

20

Wasserbasislack E5:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E5 wurde der Wasserbasislack 1 mit 1,5 Gewichtsteilen von kommerziell erhältlichem Borneol versetzt.

Wasserbasislack E6:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E6 wurde der Wasserbasislack 1 mit 1,5 Gewichtsteilen von kommerziell erhältlichem
5 Isoborneol versetzt.

Wasserbasislack E7:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E7 wurde der Wasserbasislack 1 mit 1,5 Gewichtsteilen von kommerziell erhältlichem 4-
10 Methylcyclohexanol versetzt.

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Wasserbasislacke E1 - E7

WBL	[Gew.-%]	Alkohol
5	1,5	1-Octanol
	1,5	3,3,5-Trimethylcyclohexanol
10	1,5	4-feri-Butylcyclohexanol
	1,5	Menthol racemisch
	1,5	Borneol
15	1,5	Isoborneol
	1,5	Methylcyclohexanol
20		

Die Gewichtsprozentangaben in Tabelle 1 beziehen sich auf den Anteil des cyclischen Alkohols im jeweiligen Wasserbasislack.

Vergleichsversuch zwischen Wasserbasislack E1 und den Wasserbasislacken E2 bis E7

Zur Bestimmung der Nadelstichgrenze und der Nadelstichanzahl wurden die
5 Mehrschichtlackierungen nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

Ein mit einer Füllerlackierung beschichtetes Stahlblech der Abmessungen 30 x
50 cm wurde an einer Längskante mit einem Klebstreifen versehen, um nach der
Beschichtung die Schichtdickendifferenzen ermitteln zu können. Der
10 Wasserbasislack wurde keilförmig elektrostatisch appliziert. Die resultierende
Wasserbasislackschicht wurde während einer Minute bei Raumtemperatur
abgelüftet und anschließend während 10 Minuten im Umluftofen bei 70°C
getrocknet. Auf die getrocknete Wasserbasislackschicht wurde ein üblicher
Zweikomponentenklarlack appliziert. Die resultierende Klarlackschicht wurde
15 während 20 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet. Anschließend wurden die
Wasserbasislackschicht und die Klarlackschicht in einem Umluftofen während 20
Minuten bei 140°C gehärtet. Nach der visuellen Auswertung der Nadelstiche in
der resultierenden keilförmigen Mehrschichtlackierung wurde die Schichtdicke
der Nadelstichgrenze bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

20

Tabelle 2: Nadelstichgrenze und Nadelstichanzahl von Wasserbasislack 1 und den Wasserbasislacken E2 bis E7

WBL	Nadelstichgrenze (μm)	Nadelstichanzahl
5		
	17	9
10	19	3
	21	7
	20	1
15	20	4
	21	7
20	19	3

Die Ergebnisse untermauern, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen
25 substituierten Cyclohexanole die Nadelstichgrenze im Vergleich zu
Wasserbasislack E 1 erhöht und gleichzeitig die Nadelstichanzahl vermindert.

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer färb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierung, bei dem

5

(1) ein pigmentierter wässriger Basislack auf ein Substrat aufgebracht wird,

(2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird,

10(3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basislackschicht zusammen mit der Klarlackschicht gehärtet wird,

15 dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, der mindestens ein in 2- und 5-Stellung und/oder mindestens ein in 3- und 5-Stellung und/oder mindestens ein monosubstituiertes Cyclohexanol enthält, wobei die Substituenten ggf. verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen sind und im Falle einer Substitution in 2- und 5-, Stellung aus einer
20 verbrückenden Isopropylengruppe bestehen können und wobei das substituierte Cyclohexanol oder die Mischung aus substituierten Cyclohexanolen in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des in Stufe (1) aufgetragenen wässrigen Basislacks, vorliegt.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten Methylgruppen und/oder Isopropylgruppen und/oder Tertiärbutylgruppen und/oder im Falle einer Substitution in 2- und 5- Stellung eine verbrückende Isopropylengruppe sind.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das substituierte Cyclohexanol Methyl- und/oder Tertiärbutylcyclohexanol ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das substituierte Cyclohexanol 2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol (Menthol) und/oder

3,3,5-Trimethylcyclohexanol und/oder 4-Methylcyclohexanol und/oder 4-Tertiärbutylcyclohexanol und/oder 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (Borneol und/oder Isoborneol) ist.

- .
- 5 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an substituiertem Cyclohexanolderivat oder an einer Mischung aus substituierten Cyclohexanolderivaten des in Stufe (1) eingesetzten Basislacks bei 0,1 bis 4,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, liegt.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an substituiertem Cyclohexanolderivat oder an einer Mischung aus substituierten Cyclohexanolderivaten des in Stufe (1) eingesetzten Basislacks bei 0,2 bis 4 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht
- 15 des Basislacks, liegt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, der als Bindemittel mindestens ein gesättigtes oder ungesättigtes
- 20 Polyurethanharz enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, der mindestens ein Vernetzungsmittel ausgewählt aus der
- 25 Gruppe bestehend aus Aminoplastharzen und blockierten oder unblockierten Polyisocyanaten enthält.
9. Pigmentierte wässrige Lacke, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein in 2- und 5-Stellung und/oder mindestens ein in 3- und 5-Stellung und/oder
- 30 mindestens ein monosubstituiertes Cyclohexanol enthalten, wobei die Substituenten ggf. verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen sind und im Falle einer Substitution in 2- und 5-, Stellung aus einer verbrückenden Isopropylengruppe bestehen können und wobei das substituierte Cyclohexanol oder die Mischung aus substituierten Cyclohexanolen in einer Menge von 0,1 bis

5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des pigmentierten wässrigen Lackes, vorliegt.

10. Verwendung von in 2- und 5- oder in 3- und 5-Stellung oder
5 monosubstituiertem Cyclohexanol oder von Mischungen aus derartigen
substituierten Cyclohexanolen zur Erhöhung der Nadelstichgrenze und/oder zur
Verminderung der Nadelstichanzahl in wässrigen pigmentierten Lacken, wobei
die Substituenten ggf. verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen sind und im
Falle einer Substitution in 2- und 5-, Stellung aus einer verbrückenden
10 Isopropylengruppe bestehen können.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/059450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D5/Q2 C09D7/00 C09D7/12 B05D7/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) onto both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (Classification System followed by classification Symbols) C09D 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) EPO-Internal , WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	wo Q2/053658 A2 (BASF COATINGS AG [DE] ; WEGNER EGON [DE] ; JANSING FRANK [DE]) 11 July 2002 (2002-07-11)	1-9
Y	page 1, line 23 - line 30 page 6, line 20 - line 31 page 22, line 25 - page 23, line 14 page 33, line 8 - line 15 Claims 1, 10-12	7, 8

X	wo 02/46321 A2 (BASF COATINGS AG [DE] ; JOSTEN KARL HEINZ [DE] ; LIBUTZKI HARRY [DE] ; BU) 13 June 2002 (2002-06-13)	1-9
Y	page 1, line 23 - line 30 page 9, line 12 - line 31 page 28, line 12 - line 16 page 30, line 9 - line 10 page 35, line 24 - line 28 Claims 1, 4, 10, 12	7, 8

- / - -		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 8 September 2011		Date of mailing of the international search report 15/09/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Matthijsen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/059450

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 4 220 675 A (IMAZAKI YOSHIO [JP]) 2 September 1980 (1980-09-02)	1-6,9,10
Y	column 3, line 45 - column 4, line 29 Claims 1-3; examples 1,4 -----	7,8
A	US 4 778 673 A (VERNIZZI GIORGIO [IT] ET AL) 18 October 1988 (1988-10-18) Claim 1; examples 1-4 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/059450

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
wo 02053658	A2	11-07-2002	AT 336551 T 15-09-2006
			AU 2002238472 AI 16-07-2002
			DE 10100195 AI 01-08-2002
			EP 1358278 A2 05-11-2003
			ES 2271095 T3 16-04-2007
			US 2004030003 AI 12-02-2004
wo 0246321	A2	13-06-2002	AU 3321902 A 18-06-2002
			DE 10060399 AI 20-06-2002
us 4220675	A	02-09-1980	CA 1109343 AI 22-09-1981
			DE 2825884 AI 21-12-1978
			FR 2394591 AI 12-01-1979
			GB 1597878 A 16-09-1981
			IT 1105724 B 04-11-1985
			JP 1321448 C 11-06-1986
			JP 54004934 A 16-01-1979
JP 60044027 B 01-10-1985			
us 4778673	A	18-10-1988	DE 3572187 D 14-09-1989
			EP 0190449 AI 13-08-1986
			IT 1199619 B 30-12-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/059450

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09D5/Q2 C09D7/00 C09D7/12 B05D7/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09D 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)

EPO-Internal , WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	wo Q2/053658 A2 (BASF COATINGS AG [DE] ; WEGNER EGON [DE] ; JANSING FRANK [DE]) 11. Juli 20Q2 (2002-07-11)	1-9
Y	Seite 1, Zeile 23 - Zeile 30 Seite 6, Zeile 20 - Zeile 31 Seite 22, Zeile 25 - Seite 23, Zeile 14 Seite 33, Zeile 8 - Zeile 15 Ansprüche 1, 10-12	7, 8

X	wo 02/46321 A2 (BASF COATINGS AG [DE] ; JOSTEN KARL HEINZ [DE] ; LIBUTZKI HARRY [DE] ; BU) 13. Juni 2002 (2002-06-13)	1-9
Y	Seite 1, Zeile 23 - Zeile 30 Seite 9, Zeile 12 - Zeile 31 Seite 28, Zeile 12 - Zeile 16 Seite 30, Zeile 9 - Zeile 10 Seite 35, Zeile 24 - Zeile 28 Ansprüche 1, 4, 10, 12	7, 8

- / - -		



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 8. September 2011	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 15/09/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Matthij ssen , J-J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/059450

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	us 4 220 675 A (IMAZAKI YOSHIO [JP]) 2. September 1980 (1980-09-02)	1-6,9 , 10
Y	Spal t e 3, Zei l e 45 - Spal t e 4, Zei l e 29 Ansprüche 1-3 ; Bei spi ele 1,4 -----	7,8
A	us 4 778 673 A (VERNIZZI GIORGIO [IT] ET AL) 18. Oktober 1988 (1988-10-18) Anspruch 1; Bei spi ele 1-4 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/059450

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
wo 02053658	A2	11-07-2002	AT 336551 T 15-09-2006
			AU 2002238472 AI 16-07-2002
			DE 10100195 AI 01-08-2002
			EP 1358278 A2 05-11-2003
			ES 2271095 T3 16-04-2007
			US 2004030003 AI 12-02-2004

wo 0246321	A2	13-06-2002	AU 3321902 A 18-06-2002
			DE 10060399 AI 20-06-2002
-----	-----	-----	-----
us 4220675	A	02-09-1980	CA 1109343 AI 22-09-1981
			DE 2825884 AI 21-12-1978
			FR 2394591 AI 12-01-1979
			GB 1597878 A 16-09-1981
			IT 1105724 B 04-11-1985
			JP 1321448 C 11-06-1986
			JP 54004934 A 16-01-1979
JP 60044027 B 01-10-1985			
-----	-----	-----	-----
us 4778673	A	18-10-1988	DE 3572187 D 14-09-1989
			EP 0190449 AI 13-08-1986
			IT 1199619 B 30-12-1988
-----	-----	-----	-----