

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : C09D 5/44, C08G 59/50</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 07372</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1986 (18.12.86)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP86/00316</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Mai 1986 (24.05.86)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: P 35 19 953.9</p> <p>(32) Prioritätsdatum: 4. Juni 1985 (04.06.85)</p> <p>(33) Prioritätsland: DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Strasse 80, D-4400 Münster (DE).</p> <p>(72) Erfinder;und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GEIST, Michael [DE/DE]; Rubensstrasse 251, D-4400 Münster (DE). OTT, Günther [DE/DE]; Von-Holte-Strasse 101 a, D-4400 Münster (DE). SCHÖN, Georg [DE/DE]; Schillerstrasse 2, D-4416 Everswinkel (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF LACKE + FARBEN AG; Patentabteilung, Max-Winkelmann-Strasse 80, Postf. 6123, D-4400 Münster (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: WATER-DILUTABLE BONDING AGENTS CONTAINING LATENT PRIMARY AMINO GROUPS FOR CATIONIC ELECTROPHORETIC ENAMELLING AND A PROCESS FOR THEIR PRODUCTION</p> <p>(54) Bezeichnung: LATENTE PRIMÄRE AMINOGRUPPEN ENTHALTENDE, WASSERVERDÜNNBARE BINDEMittel FÜR KATIONISCHE ELEKTROTAUHLACKE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Water-dilutable bonding agents containing latent primary amino groups for cationic electrophoretic enamelling. To produce the bonding agent an epoxy resin is converted with a polyamine which contains, in addition to a sterically-hindered primary amino group, at least one primary amino group which is blocked by conversion with a ketone or aldehyde, and if applicable further primary or secondary amines.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Latente primäre Aminogruppen enthaltende, wasserverdünnbare Bindemittel für kationische Elektrotauchlacke. Zur Herstellung der Bindemittel wird ein Epoxidharz mit einem Polyamin, das neben einer sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch mindestens eine durch Umsetzung mit einem Keton bzw. Aldehyd blockierte primäre Aminogruppe enthält und gegebenenfalls noch weiteren primären oder sekundären Aminen umgesetzt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

1

5

10

15

Latente primäre Aminogruppen enthaltende, wasserverdünnbare Bindemittel für kationische Elektrottauchlacke und Verfahren zu ihrer Herstellung

20

Die vorliegende Erfindung betrifft latente primäre Aminogruppen enthaltende wasserverdünnbare Bindemittel für kationische Elektrottauchlacke auf der Basis von Um-

25 setzungsprodukten von Epoxidharzen und Polyaminen, die mindestens eine blockierte primäre Aminogruppe enthalten sowie gegebenenfalls weiteren primären und/oder sekundären Aminen.

30 Die kationische Elektrottauchlackierung ist ein vor allem zum Grundieren häufig angewandtes Lackierverfahren, bei dem wasserverdünnbare kationische Gruppen tragende Kunstharze mit Hilfe von Gleichstrom auf elektrisch leitende Körper aufgebracht werden.

35

Die Verwendung modifizierter Epoxidharze als Bindemittel für kationische Elektrottauchlacke ist bekannt.



1 Wasserverdünnbare modifizierte Epoxidharze können zum
Beispiel durch Umsetzung von Polyepoxidverbindungen
mit Aminen und gegebenenfalls weiteren Modifizierungs-
5 mitteln erhalten werden (US-PS 4,104,147).

10 Auf diese Weise hergestellte modifizierte Epoxidharze
enthalten sekundäre und tertiäre Aminogruppen. Es wird
angenommen, daß vor allem die geringe Basizität der
tertiären Aminogruppen dafür verantwortlich ist, daß
10 die aus Umsetzungsprodukten von Polyepoxidverbindungen
mit Aminen gewonnenen Bindemittel in Wasser nur schlecht
dispergierbar sind und aus ihnen wäßrige Systeme mit
niedrigen pH-Werten erhalten werden.

15 Um diese Schwierigkeiten zu beheben, wurde versucht,
primäre Aminogruppen in die Epoxidbindemittel einzufüh-
ren. Dieses Ziel wurde durch Umsetzung von Polyepoxid-
verbindungen mit einem sekundären aminogruppenhaltigen
oder hydroxylgruppenhaltigen (Poly) Ketimin und an-
20 schließender hydrolytischer Freisetzung der geschützten
primären Aminogruppe (n) erreicht.

(US-PS 3,947,339, US-PS 4,017,438, US-PS 4,104,147,
US-PS 4,148,772)

25 Es hat sich gezeigt, daß eine Erhöhung des Anteiles
an primären Aminogruppen einen wesentlich günstigeren
Einfluß auf die Wasserdispergierbarkeit und die elektri-
schen Abscheideeigenschaften der modifizierten Epoxid-
harze hat, als eine Erhöhung des Anteils an tertiären
30 Aminogruppen.

Da niedermolekulare Amine die Oberflächeneigenschaften
der elektrisch abgeschiedenen Schicht negativ beein-
flussen, ist darauf zu achten, daß die Bindemittel
frei von unumgesetzten Aminderivaten sind.
35

Bei der Einführung von primären Aminogruppen über sekun-
däre aminogruppenhaltige Ketimine bilden sich wenig
vorteilhafte tertiäre Aminogruppen, während bei der

1 Verwendung von hydroxylgruppenhaltigen Ketaminen eine geringere Reaktivität und Selektivität als Nachteile in Kauf genommen werden müssen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, wasserverdünnbare modifizierte Epoxidharze bereitzustellen, die einen möglichst hohen Anteil an primären Aminogruppen aufweisen und die frei von niedermolekularen Aminen sind.

10 Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Bindemittel aus

A) einem Epoxidharz und

B) einem Reaktionsprodukt, das durch Umsetzung eines Ketons bzw. Aldehyds mit einem Polyamin, welches
15 neben einer sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch mindestens eine weitere primäre Aminogruppe enthält, erhalten worden ist, sowie gegebenenfalls weiteren

20 C) primären oder sekundären Aminen

und anschließender hydrolytischer Freisetzung der primären Aminogruppen hergestellt worden sind.

25 Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß neben einer Erweiterung der Rohstoffbasis die Anknüpfung der die latenten primären Aminogruppen enthaltenden Komponente an das Epoxidharz über eine sterisch gehinderte primäre Aminogruppe erfolgt, wodurch
30

- an Stelle der wenig vorteilhaften tertiären Aminogruppen stärker basische, ein aktives H-Atom enthaltende sekundäre Aminogruppen gebildet und

35 - infolge der hohen Reaktivität und Selektivität der primären Aminogruppe schnelle und quantitativ ablaufende Umsätze erreicht werden.

1 Als Komponente A können alle Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens eine, bevorzugt zwei reaktive Epoxidgruppe(n) enthalten.

5 Das Molekulargewicht der Komponente A liegt bevorzugt im Bereich von 350 bis 2000.

Bevorzugte Epoxidharze sind aus Polyphenolen und Epihalohydrinen hergestellte Polyglycidylether von Polyphenolen. Als Polyphenole können z.B. folgende Verbindungen verwendet werden:

10 Bis(4-hydroxyphenyl)-2,2-propan, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis(4-hydroxy-tertiär-butylphenyl)2,2-propan, Bis(2-hydroxynaphtyl)methan,
15 1,5-Dihydroxynaphthalin und phenolische Novolakharze.

Ebenfalls geeignet sind Polyglycidylether von mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol,
20 Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin und Bis(4-hydroxycyclohexyl)-2,2-propan.

25 Es können auch Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, wie z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure, 2,6-Naphtalindicarbonsäure, dimerisierter Linolensäure usw., eingesetzt werden. Typische Beispiele sind Glycidyladipat und Glycidylphthalat.

30 Ferner sind Hydantoinepoxide und Polyepoxidverbindungen geeignet, die man durch Epoxidierung einer olefinisch ungesättigten alicyclischen Verbindung erhält.

35 Es können auch Epoxidharze verwendet werden, die durch Umsetzung mit

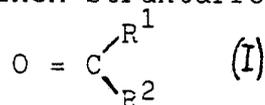
- 1 A) nieder- und/oder hochmolekularen carboxylgruppenhal-
tigen Verbindungen, wie z.B. gesättigte oder unge-
sättigte Monocarbonsäuren (z.B. Benzoesäure, Lein-
ölfettsäure, 2-Äthylhexansäure, Versaticsäure),
5 aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische
Dicarbonsäuren verschiedener Kettenlänge (z.B. Adipin-
säure, Sebacinsäure, Isophthalsäure oder dimere Fett-
säuren), Hydroxyalkylcarbonsäuren (z.B. Milchsäure,
Dimethylolpropionsäure) sowie carboxylgruppenhaltiger
10 Polyester und/oder
- B) nieder- und/oder hochmolekularen aminogruppenhaltigen
Verbindungen, wie Diethylamin oder Ethylhexylamin
oder Diaminen mit sekundären Aminogruppen, z.B. N,N'-
15 Dialkylalkylendiamin wie Dimethylethylendiamin, N,N'-
Dialkyl-polyoxyalkylenamin wie N,N'-Dimethyl-polyoxy-
propylendiamin, cyanalkylierte Alkylendiamine wie Bis-
N,N'-Cyanethyl-ethylendiamin, cyanalkylierte Polyoxy-
alkylenamine wie Bis-N,N'-Cyanethylpolyoxypropylen-
20 diamin, Polyaminoamide wie Versamide oder das Um-
setzungsprodukt von einem Mol Diaminohexan mit zwei
Molen Monoglycidylether oder Monoglycidylester,
speziell Glycidylester α -verzweigter Fettsäuren
wie der Versaticsäure, und/oder
- 25 C) nieder- und/oder hochmolekularen hydroxylgruppenhalti-
gen Verbindungen, wie Neopentylglykol, Bis-ethoxy-
liertes Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentyl-
glykolester, Dimethylhydantoin-N,N'-diethanol, Hexan-
30 diol-1.6, Hexandiol-2.5, 1.4-Bis-(hydroxymethyl)-
cyclohexan, 1.1-Isopropyliden-bis-(p-phenoxy)-2-
propanol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Amino-
alkohole, wie Triethanolamin, Methyldiethanolamin
oder hydroxylgruppenhaltige Alkylketimine, wie Amino-
35 methylpropandiol-1.3-methyl-isobutyl-ketimin oder
Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan-cyclohexanonketi-
min sowie auch Polyglykolether, Polyesterpolyole,

- 1 Polyetherpolyole, Polycaprolactonpolyole, Polycaprolactampolyole verschiedener Funktionalität und Molekulargewichte und/oder
- 5 D) gesättigten oder ungesättigten Fettsäuremethylestern, die in Gegenwart von Natriummethylat mit Hydroxylgruppen der Epoxidharze umgeestert werden und/oder
- E) thiolgruppenhaltigen Verbindungen und/oder
- 10 F) Sulfid/Säuremischungen und/oder
- G) Phosphin/Säuremischungen
- 15 modifiziert worden sind und noch über freie Epoxidgruppen verfügen.

Besonders bevorzugt werden die in CA 1179443 offenbarten modifizierten Epoxidharze als Komponente A verwendet.

- 20 Bei Herstellung der Komponente B werden die sterisch ungehinderten primären Aminogruppen des Polyamins durch Umsetzung mit einem Keton oder einem Aldehyd blockiert. Die Verwendung der gegenüber den Aldehyden reaktions-
- 25 trägeren Ketonen hat den Vorteil, daß die Anwesenheit der nach der hydrolytischen Freisetzung der primären Aminogruppen abgespaltenen Ketone im Elektrotauchbad keine technischen Probleme nach sich zieht. Der Einsatz
- 30 von Aldehyden hat neben dem Vorteil der höheren Reaktivität den Nachteil, daß damit gerechnet werden muß, daß die abgespaltenen Aldehyde bei langer Verweilzeit im Tauchbad zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert werden und infolgedessen technische Schwierigkeiten auftreten können.

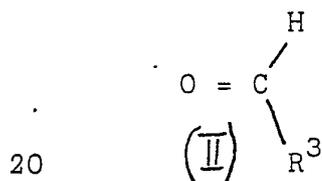
- 35 Für die Herstellung der Komponente B sind Ketone der allgemeinen Strukturformeln I geeignet.



1 R¹ und R² sind organische Gruppen, die sich während der
Ketiminbildung chemisch inert verhalten. R¹ und R² sind
bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen. Es ist häufig
5 vorteilhaft, ein Keton zu verwenden, das mit Wasser
leicht überdestilliert.

Bevorzugte Beispiele von Ketonen schließen ein Aceton,
Methylethylketon, Diethylketon, Methylpropylketon,
10 Methylisopropylketon, Methyl-n-butylketon, Methyliso-
butylketon, Ethylisopropylketon, Cyclohexanon, Cyclopent-
anon, Acetophenon. Besonders bevorzugte Ketone sind
Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon.

15 Als Aldehyde eignen sich Verbindungen der allgemeinen
Strukturformel II.



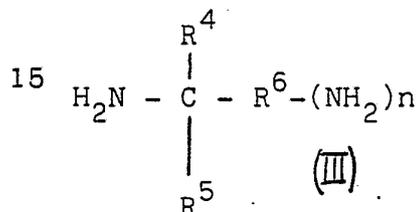
R³ ist eine organische Gruppe, bevorzugt eine Alkyl-
oder Arylgruppe. Es ist vorteilhaft, einen Aldehyd zu
verwenden, der mit Wasser leicht überdestilliert.

25 Typische Beispiele für einsetzbare Aldehyde sind Acetal-
dehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und
Benzaldehyd. Besonders bevorzugt ist Acetaldehyd.

Die zur Herstellung der Komponente B einsetzbaren Poly-
30 amine müssen neben einer sterisch gehinderten primären
Aminogruppe noch mindestens eine weitere primäre Amino-
gruppe enthalten. Unter sterisch gehinderten primären
Aminogruppen werden primäre Aminogruppen verstanden, die
auf Grund sterischer Effekte gegen einen Angriff
35 sterisch anspruchsvoller Reaktionspartner abgeschirmt
sind.

- 1 Bevorzugte Polyamine sind gegebenenfalls substituierte
 alicyclische oder aliphatische Polyamine, die neben
 einer sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch min-
 5 destens eine weitere primäre Aminogruppe enthalten.
 10 Besonders bevorzugt sind gegebenenfalls substituierte
 alicyclische oder aliphatische Polyamine, die neben
 einer durch eine oder zwei α -ständige(n) Alkylgruppe(n)
 sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch mindestens
 eine weitere primäre Aminogruppe enthalten.

Ganz besonders bevorzugt sind Polyamine, die sich von
 folgender Formel III ableiten



20 wobei

- R^4 = 1 - 5 C-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl
 R^5 = H oder R^4
 R^6 = 1 - 20 C-Alkylen, gegebenenfalls substituiert,
 25 bevorzugt $-(\text{CH}_2)_m$ mit $m = 1 - 10$
 $n = 1$

Als typische Beispiele für Polyamine, die zur Herstel-
 lung der Komponente B geeignet sind, seien Trimethylhexa-
 methyldiamin-1,6, Isophorondiamin, 1,2-Propandiamin
 30 und 1,2-Diamino-2-methylpropan genannt.

In einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung der Kompo-
 nente B werden die Carbonylkomponente und das Polyamin
 in einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Xylol, Toluol,
 35 n-Hexan) erhitzt und das Reaktionswasser durch azeotrope
 Destillation entfernt. Wenn pro Mol zu verkappender pri-
 märer Aminogruppen etwa 1 Mol Keton bzw. Aldehyd einge-
 setzt wird, werden in der Regel alle sterisch ungehinder-

1

ten primären Aminogruppen blockiert.

Die als Komponente C verwendeten primären oder sekundären Amine sollten möglichst in Wasser lösliche Verbindungen sein. Es können zum Beispiel Mono und Dialkylamine, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Methylbutylamin usw., verwendet werden. Ebenfalls geeignet sind Alkanolamine, wie z.B. Methylethanolamin und Diethanolamin. Ferner können Dialkylaminoalkylamine, wie z.B. Dimethylaminoethylamin und Diethylaminopropylamin eingesetzt werden.

15 In den meisten Fällen werden niedermolekulare Amine verwendet, doch ist es auch möglich, höhermolekulare Monoamine anzuwenden, insbesondere dann, wenn die Absicht besteht, die Flexibilität des Harzes durch den Einbau solcher Amine zu erhöhen. In ähnlicher Weise kann man auch Mischungen aus niedermolekularen und höhermolekularen Aminen zur Modifizierung der Harzeigenschaften verwenden.

Die Erfindung umfaßt auch ein Verfahren zur Herstellung der Bindemittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

25 A) ein Epoxidharz mit

B) einem Reaktionsprodukt, das durch Umsetzung eines Ketons bzw. Aldehyds mit einem Polyamin, welches neben einer sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch mindestens eine weitere primäre Aminogruppe enthält, erhalten worden ist und gegebenenfalls noch mit einem weiteren

35 C) primären oder sekundären Amin

umgesetzt wird und die primären Aminogruppen durch Hydro-

1

lyse freigesetzt werden.

Die Reaktion des Epoxidharzes mit der Komponente B ist
5 häufig exotherm. Um die Umsetzung zu vervollständigen,
kann es in manchen Fällen nützlich sein, die Reaktions-
mischung auf 40 bis 130 °C zu erwärmen. Die Reaktions-
bedingungen sind so zu wählen, daß die blockierten primä-
ren Aminogruppen erst dann freigesetzt werden, wenn kei-
10 ne Möglichkeiten zur Bildung höhermolekularer Produkte
mehr gegeben sind. Die primäre Aminogruppe wird bei der
Verdünnung mit Wasser hydrolytisch freigesetzt.

Die Umsetzung des Epoxidharzes mit der Komponente C ver-
läuft oft exotherm und kann sowohl vor als auch nach der
15 Reaktion mit der Komponente B durchgeführt werden. Je
nach gewünschtem Reaktionsverlauf ist es empfehlenswert,
die Reaktionstemperatur auf bis zu 130 °C zu erhöhen.

Durch jeweilige Bestimmung des Epoxidäquivalentgewichtes
20 kann der Verlauf der Umsetzungen des Epoxidharzes mit
den Komponenten B bzw. C verfolgt werden.

Die Wasserverdünnbarkeit der Bindemittel wird durch Neu-
neutralisation der Aminogruppen mit wasserlöslichen Säuren
25 (z.B. Ameisensäure, Essigsäure oder Phosphorsäure) er-
reicht.

Die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel können
nach an sich bekannten Methoden durch Zusatz von Ver-
30 netzungsmitteln vernetzt bzw. durch chemische Modifika-
tion in selbstvernetzende Systeme überführt werden.
Ein selbstvernetzendes System kann z.B. dadurch erhalten
werden, daß das Bindemittel mit einem teilblockierten
Polyisocyanat, das im Durchschnitt eine freie Isocyanat-
35 gruppe pro Molekül besitzt und dessen blockierte Iso-
cyanatgruppen erst bei erhöhten Temperaturen entblockt
werden, umgesetzt wird.

1 Häufig angewandte Methoden zur Vernetzung von Bindemitteln sind z.B. in folgenden Dokumenten publiziert:
GB-1 303 480-A, EP 12 463 und US-PS- 4,252,703,
US-PS- 4,364,860 und GB 1 557 516-A.

5 Beispiele für geeignete Aminoplastvernetzungsmittel sind der Hexamethylether von Hexamethylolmelamin, der Triethyltrimethylether von Hexamethylolmelamin, der Hexabutylether von Hexamethylolmelamin und der Hexamethylether von Hexamethylolmelamin und polymere buty-
10 lierte Melaminformaldehydharze. Ebenso verwendbar sind alkylierte Harnstoffformaldehydharze.

Als Vernetzungsmittel können auch blockierte Polyisocyanate eingesetzt werden. Es können bei der Erfindung beliebige Polyisocyanate benutzt werden, bei denen die
15 Isocyanatgruppen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, so daß das gebildete blockierte Polyisocyanat gegenüber Hydroxylgruppen bei Raumtemperatur beständig ist, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel im Bereich von etwa 90 bis etwa 300 °C., aber reagiert. Bei der
20 Herstellung der blockierten Polyisocyanate können beliebige für die Vernetzung geeignete organische Polyisocyanate verwendet werden. Bevorzugt sind die Isocyanate, die etwa 3 bis etwa 36, insbesondere etwa 8 bis etwa 15 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Trimethylendiisocyanat, Tetra-
25 methylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylen-
diisocyanat, 2,3-Dimethylethylenendiisocyanat, 1-Methyl-
trimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat,
30 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1-Isocyanato-
35 methyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, bis(4-Isocyanatocyclohexyl)methan, bis(4-Isocyanatophenyl)-
methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3-bis(8-Isocyanatooctyl)-4-octyl-5-hexylcyclohexen.

Es können auch Polyisocyanate von höherer Isocyanat-
1 funktionalität verwendet werden.

Beispiele dafür sind tris(4-Isocyanatophenyl)methan,
1,3,5-Triisocyanatobenzol, 2,4,6-Triisocyanatotoluol,
1,3,5-tris(6-Isocyanatohexylbiuret, bis(2,5-Diiso-
5 cyanato-4-methylphenyl)methan und polymere Polyisocya-
nate, wie Dimere und Trimere von Diisocyanatotoluol.
Ferner kann man auch Mischungen von Polyisocyanaten be-
nutzen. Die bei der Erfindung als Vernetzungsmittel in
Betracht kommenden organischen Polyisocyanate können
10 auch Präpolymere sein, die sich beispielsweise von
einem Polyol einschließlich eines Polyetherpolyols oder
eines Polyesterpolyols ableiten.

Für die Blockierung der Polyisocyanate können beliebige
15 geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromati-
sche Alkylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele da-
für sind aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-,
Clorethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-,
Octyl-, Nonyl-, 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und
20 Laurylalkohol; cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclo-
pentanol und Cyclohexanol; aromatische Alkylalkohole,
wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol.

Andere geeignete Blockierungsmittel sind Hydroxylamine,
25 wie Ethanolamin und Oxime, wie Methylethylketonoxim,
Acetonoxim und Cyclohexanonoxim.

Die genannten Polyisocyanate und Blockierungsmittel
können bei geeigneten Mengenverhältnissen auch zur Her-
stellung der oben beschriebenen teilblockierten Poly-
30 isocyanate verwendet werden.

Den unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel
hergestellten wäßrigen Überzugszusammensetzungen können
allgemein übliche Zusätze, wie z.B. koaleszierende
35 Lösungsmittel, Pigmente, oberflächenaktive Mittel,
Vernetzungskatalysatoren, Antioxidantien, Füllstoffe

1 und Antischaummittel zugegeben werden.

Die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Bindemittel zube-
reiteten wäßrigen Systeme sind insbesondere für das
kationische Elektrotauchlackierverfahren geeignet; sie
5 können aber auch in konventionellen Beschichtungsver-
fahren eingesetzt werden. Als Beschichtungssubstrate
können z.B. gegebenenfalls vorbehandelte Metalle, wie
Eisen, Stahl, Kupfer, Zink, Messing, Magnesium, Zinn,
Nickel, Chrom und Aluminium aber auch imprägniertes
10 Papier und andere elektrisch leitende Substrate benutzt
werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher
erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze
15 sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas
anderes festgestellt wird.

I. Herstellung eines Diamin-Monoketamins

20 In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermome-
ter, Inertgaszuleitung und Wasserabscheider mit vor-
geschalteter Raschig-Kolonnen werden 853,3 g 1,2-Pro-
pylendiamin (11,5 mol) zusammen mit 1153,9 g Methyl-
isobutylketon (11,5 mol) und 200 g n-Hexan eingewo-
25 gen und auf 90 °C erwärmt, wo das erste wasserhal-
tige Destillat auftritt. Mit zunehmender Reaktions-
dauer wird die Temperatur schrittweise bis auf 105 °C
angehoben und dort gehalten bis sich kein weiteres
Reaktionswasser mehr abscheidet und die theoretische
30 Wassermenge von 200 g annähernd erreicht ist. Das
Produkt wird anschließend unter Stickstoff gelagert.
Die Lösung besitzt ein Aminäquivalentgewicht von
87,5 und einen theoretischen Festkörper von 89,3 %.

35 Die Analyse des Destillats ergibt einen 1,2-Propylen-
diaminverlust von 2,8 % (titrimetrisch bestimmt) und
einen Methylisobutylketonverlust von 0,05 % (gaschro-
matographisch bestimmt).

1 II. Darstellung des Bindemittels I

5 In einem geeigneten Reaktor werden 2004 Teile eines Epoxidharzes auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 501 mit 312 Teilen Xylol vorgelegt und auf 115 °C erhitzt. Die enthaltenen Wasserspuren werden durch Auskreisen unter schwachem Vakuum entfernt. Sodann fügt man 105 Teile Hexylglykol zu und kühlt auf 70 °C ab. Innerhalb von 10 30 Minuten tropft man 157 Teile Diethanolamin zu und fährt 2 Stunden bei dieser Temperatur. Anschließend gibt man 630 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Hexamethyldiamin und 2 Mol 15 Cardura E 10 (Handelsprodukt der Shell) zu und steigert die Temperatur auf 120 °C. Nach einer Stunde kühlt man und gibt währenddessen 195 Teile sekundäres Butanol zu. Nachdem die Temperatur 70 °C erreicht hat, fügt man 84 Teile des zuvor beschriebenen Monoketamins (I) zu und steigert die Temperatur 20 im Verlauf von 1 Stunde auf 80 °C. Nach weiteren 2 Stunden kühlt man und trägt das Produkt aus. Man erhält eine klare Harzlösung mit folgenden Kennzahlen:

25 Festkörper (1 Stunde bei 130 °C): 82,5 %
MEQ-Base: 1,5 meq/g
Viskosität (40 %ig in Propylen-
glykolmonomethylether): 3,0 dPas

30 III. Darstellung eines Bindemittels II

35 In einem geeigneten Reaktor werden 1827 Teile eines handelsüblichen Bisphenol A-Epoxidharzes (Epoxidäquivalentgewicht 188), 212 Teile Dodecylphenol und 63 Teile Xylol vorgelegt und auf 130 °C erhitzt. Man fügt 12 Teile Dimethylbenzylamin zu und hält nach kurzer Exothermie die Temperatur auf 132 °C. Nach Erreichen eines Epoxidäquivalentge-

1 wichts von 400 werden weitere 298 Teile Dodecylphe-
nol zugegeben, und die Reaktion wird fortgeführt
bis zu einem Epoxidäquivalentgewicht von 720. So-
dann wird mit 229 Teilen Xylol und 162 Teilen Hexyl-
5 glykol verdünnt und gleichzeitig gekühlt. Bei 85 °C
fügt man 255 Teile Diethanolamin zu und hält die
Temperatur bis der Gesamtgehalt an Epoxid und Amin
1,28 meq/g erreicht hat. Sodann werden 79 Teile des
10 Monoketamins aus Beispiel I zugegeben. Im Verlauf
von 2 Stunden wird die Temperatur auf 115 °C ge-
steigert und dort eine weitere Stunde gehalten,
bevor nach kurzer Kühlung ausgetragen wird. Das Pro-
dukt besitzt folgende Kennzahlen:

15 Festkörper (1 Stunde bei 130 °C): 85,5 %
MEQ-Base: 1,45 meq/g
Viskosität (40 %ig in Propylen -
glykolmonomethylether): 1,0 dPas

20 IV. Herstellung von Vernetzungsmitteln

Um hochbeständige Überzüge zu erhalten, ist es vor-
teilhaft, die Bindemittel durch Zumischen eines Ver-
netzungsmittels über eine chemische Reaktion zu här-
25 ten. Im folgenden sind Beispiele von Vernetzungsmit-
teln aufgeführt, mit denen die erfindungsgemäßen
Bindemittel bei Raumtemperatur stabile Mischungen
bilden und beim Erhitzen vernetzen.

30 Vernetzer I:

Gemäß der DE-OS 27 01 002, Beispiel I, wird ein ge-
blockter Isocyanatvernetzer (Polyurethanvernetzer)
hergestellt, indem 218 Teile 2-Ethylhexanol langsam
35 zu 291 Teilen einer 80/20-Isomerenmischung von 2,4-/
2,6-Toluylendiisocyanat unter Rühren und in einer
Stickstoffatmosphäre gegeben werden, wobei die Reak-

1 tionstemperatur durch äußere Kühlung unter 38 °C
gehalten wird. Der Ansatz wird noch eine weitere
halbe Stunde bei 38 °C gehalten und dann auf 60 °C
erwärmt, wonach 75 Teile Trimethylolpropan und an-
5 schließend 0,08 Teile Dibutylzinndilaurat als Kata-
lysatoren zugegeben werden. Nach einer exothermen
Reaktion zu Beginn wird der Ansatz 1,5 Stunden bei
121 °C gehalten, bis im wesentlichen die gesamten
Isocyanatgruppen verbraucht sind, was an dem Infra-
10 rotspektrum zu erkennen ist. Der Ansatz wird dann
mit 249 Teilen Ethylenglykolmonoethylether ver-
dünnt.

Vernetzer II

15 Gemäß der EP 0 040 867 Beispiel 2 d) wird ein Poly-
estervernetzer hergestellt: 192 Teile Trimellithsäure-
anhydrid und 500 Teile Versaticsäureglycidylester
mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 250 werden
vermischt und unter Rühren auf 100 °C erwärmt. Es
20 tritt eine exotherme Reaktion auf, und die Tempera-
tur steigt auf 190 °C. Nach Abkühlen auf 140 °C wer-
den 2 Teile Benzoldimethylamin zugegeben. Die
Mischung wird 3 Stunden bei 140 °C gehalten. Es ent-
steht ein viskoses, klares Produkt, das zusätzlich
25 mit 295 Teilen Ethylenglykolmonobutylether verdünnt
wird.

V. Herstellung von wäßrigen Dispersionen I - III

30 Zur Herstellung der wäßrigen Dispersionen wird das
Bindemittel zusammen mit Butylglykol, Entschäumer,
Eisessig und entionisiertem Wasser (Pos. 1) vorge-
legt und 30 Minuten unter Rühren homogenisiert.
Sodann werden Vernetzer und Katalysator zugegeben.
35 Nach weiterem 30-minütigem Homogenisieren wird
langsam mit entionisiertem Wasser (Pos. 2) bis zum
angegebenen Endfestkörper verdünnt. Anschließend

1 werden die Dispersionen einer kurzen Vakuumdestillation unterworfen, wobei die flüchtigen Lösungsmittel als organische Phase aus dem Destillat abgetrennt werden.

5

Dispersionen	I	II	III
Bindemittel I	910	-	-
Bindemittel II	-	917	917
10 Vernetzer I	-	-	480
Vernetzer II	528	480	-
Dibutylzinndilaurat	-	-	11,2
Blei(II)-octoat-Lösung (24 % Pb)	33	33	-
15 Butylglykol	-	-	70
Entschäumerlösung	1,1	1,1	1,1
Eisessig	30,4	29,-	29,-
entionisiertes Wasser 1	737	738	761
20 entionisiertes Wasser 2	1493	2240	1154
<hr/>			
Festkörper (60' 130 °C)	30,7 %	27,8 %	33,4 %

25 VI. Zubereitung der Elektrotauchbäder und Abscheidung von Lackfilmen

Zur Prüfung als kathodische Elektrolacke werden die vorstehend beschriebenen wäßrigen Bindemitteldispersionen mit entionisiertem Wasser auf einen Festkörper von 25 % eingestellt. Zu 1000 Teilen der jeweiligen Bindemitteldispersion werden unter Rühren 165 Teile der nachfolgend beschriebenen Pigmentpaste eingetragen. Anschließend wird der Badfestkörper mit entionisiertem Wasser auf 20 % (30 Minuten, 35 150 °C) reduziert.

1

Pigmentpaste

5

10

Nach Beispiel 1 a) der DE-OS 31 21 765 wird ein Pastenbindemittel hergestellt. Dazu werden in einem Reaktionsgefäß 200 Teile Ethylenglykolmonobutylether auf 90 °C erwärmt. Dann wird binnen 2 Stunden eine Mischung aus 396 Teilen N-Vinylpyrrolidon, 204 Teilen Vinylpropionat und 1,2 Teilen Azobisisobutyronitril zugetropft. Abschließend wird 1 Stunde lang bei 90 °C nachpolymerisiert. Das resultierende Lösungspolymerisat hat einen K-Wert nach Fikentscher von 24. Der Festkörpergehalt der Copolymerisatlösung beträgt 76 %.

15

20

In einer Rührwerksmühle werden 250 Teile der obigen Copolymerisatlösung, 210 Teile Ethylenglykolmonobutylether, 555 Teile Ethylenglykolmonoethylether, 837 Teile Wasser, 1084 Teilen Kaolin, 217 Teile basisches Bleisilikat, 145 Teile Ruß, 36 Teile Rutil und 3000 Teile Glasperlen von einem Durchmesser von 2 mm 45 Minuten bei einer Drehzahl von 1000 Umdrehungen/Minute gerührt. Nach dem Abtrennen der Glasperlen wird eine Schwarzpaste mit einem Festgehalt von 50,6 % erhalten.

25

30

Man läßt die Elektrotauchbäder 3 Tage bei 30 °C unter Rühren altern. Die Abscheidung der Lackfilme erfolgt während 2 Minuten auf kathodisch geschalteten zinkphosphatierten Stahlprüftafeln bei der angegebenen Spannung. Die Badtemperatur beträgt hierbei 27 °C. Die abgeschiedenen Naßfilme werden mit entionisiertem Wasser nachgespült und während 20 Minuten bei 180 °C bzw. 160 °C eingebrannt (Tabelle auf Seite 17).

35

Lack gemäß	Dispersion I	Dispersion II	Dispersion III
Abscheidespannung	V	300	300
Filmdicke	/um	29	26
Umgriff nach FORD	cm (V)	21,3	20,7
Verlauf +)		2	1
Gitterschnitt +)		0	0
Erichsen-Tiefung	mm	9,8	8,2
Schlagtiefung	(in x lb)	160	100
Vernetzung ++)		0	0
Einbrenntemperatur	°C	170	180

+) 0 bester Wert, 5 schlechtester Wert

++) 20 Doppelhübe mit einem mit MIBK getränkten Wattebausch

0 = kein Angriff der Oberfläche

1

Patentansprüche

5 1. Latente primäre Aminogruppen enthaltende, wasserverdünnbare Bindemittel für kationische Elektrottauchlacke auf der Basis von Umsetzungsprodukten von Epoxidharzen und Polyaminen, die mindestens eine durch Ketiminisierung blockierte primäre Aminogruppe enthalten sowie gegebenenfalls weiteren primären und/oder sekundären Aminen, dadurch gekennzeichnet, daß
10 die Bindemittel aus

A) einem Epoxidharz und

15 B) einem Reaktionsprodukt, das durch Umsetzung eines Ketons mit einem Polyamin, welches neben einer sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch mindestens eine weitere primäre Aminogruppe enthält, erhalten worden ist sowie gegebenenfalls weiteren.

20

C) primären und/oder sekundären Aminen

hergestellt worden sind.

25 2. Latente primäre Aminogruppen enthaltende, wasserverdünnbare Bindemittel für kationische Elektrottauchlacke auf der Basis von Umsetzungsprodukten von Epoxidharzen und Polyaminen, die mindestens eine blockierte primäre Aminogruppe enthalten sowie gegebenenfalls weiteren primären und/oder sekundären
30 Aminen, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel aus

A) einem Epoxidharz und

35

B) einem Reaktionsprodukt, daß durch Umsetzung eines Aldehyds mit einem Polyamin, welches neben einer sterisch gehinderten primären Aminogruppe

1
 noch mindestens eine weitere primäre Aminogruppe
 enthält, erhalten worden ist sowie gegebenenfalls
 weiteren

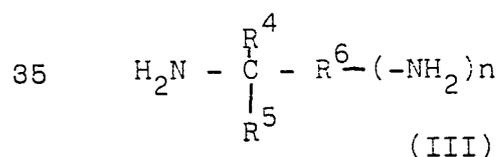
5
 C) primären und/oder sekundären Aminen
 hergestellt worden sind.

10 3. Bindemittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß die bei der Herstellung der Kompo-
 nente B) eingesetzte Menge an Keton bzw. Aldehyd so
 gewählt worden ist, daß alle sterisch ungehinderten
 primären Aminogruppen des Polyamins blockiert worden
 15 sind.

4. Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß als Polyamin ein gegebenenfalls
 substituiertes alicyclisches oder aliphatisches
 20 Polyamin verwendet worden ist, das neben einer
 sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch min-
 destens eine weitere primäre Aminogruppe enthielt.

5. Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch ge-
 25 kennzeichnet, daß als Polyamin ein gegebenenfalls
 substituiertes alicyclisches oder aliphatisches
 -alkylsubstituiertes Polyamin eingesetzt worden
 ist.

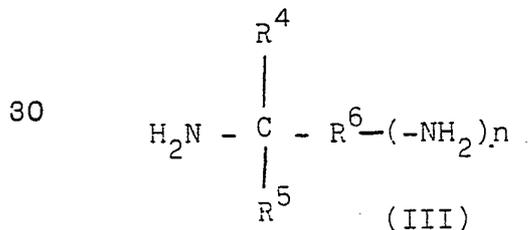
30 6. Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß als sterisch gehindertem Polyamin
 ein Polyamin der allgemeinen Formel III verwendet
 worden ist



- 1 wobei
R⁴ = 1 - 5 C-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl
- 5 R⁵ = H oder R⁴
- R⁶ = 1 - 20 C-Alkylen, gegebenenfalls substituiert,
bevorzugt (CH₂)_m mit m = 1 - 10
n ≥ 1
- 10 bedeutet.
7. Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamin 1,2-Propandiamin eingesetzt worden ist.
- 15 8. Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamin 1,2-Diamino-2-methyl-propan eingesetzt worden ist.
- 20 9. Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Komponente B ein Gemisch verschiedener Ketone und/oder Aldehyde verwendet worden ist.
- 25 10. Bindemittel nach den Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Komponente B ein Gemisch verschiedener Polyamine verwendet worden ist.
- 30
11. Verfahren zur Herstellung von latente primäre Aminogruppen enthaltenden, wasserverdünnbaren Bindemitteln für kationische Elektrottauchlacke auf der
- 35 Basis von Umsetzungsprodukten von Epoxidharzen und Polyaminen, die mindestens eine durch Ketiminsierung blockierte primäre Aminogruppe enthalten sowie gegebenenfalls weiteren primären oder

- 1 sekundären Aminen, dadurch gekennzeichnet, daß die
Bindemittel durch Umsetzung von
- A) einem Epoxidharz mit
- 5 B) einem Reaktionsprodukt, das durch Umsetzung eines
Ketons mit einem Polyamin, welches neben einer
sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch
mindestens eine weitere primäre Aminogruppe ent-
10 hält, erhalten worden ist sowie gegebenenfalls
mit weiteren
- C) primären und/oder sekundären Aminen
- hergestellt werden.
- 15 12. Verfahren zur Herstellung von latente primäre Amino-
gruppen enthaltenden, wasserverdünnbaren Bindemit-
teln für kationische Elektrottauchlacke auf der
Basis von Umsetzungsprodukten von Epoxidharzen und
20 Polyaminen, die mindestens eine blockierte primäre
Aminogruppe enthalten sowie gegebenenfalls weite-
ren primären oder sekundären Aminen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Bindemittel durch Umsetzung von
- A) einem Epoxidharz mit
- B) einem Reaktionsprodukt, das durch Umsetzung
eines Aldehyds mit einem Polyamin, welches neben
einer sterisch gehinderten primären Aminogruppe
noch mindestens eine weitere primäre Aminogruppe
30 enthält, erhalten worden ist sowie gegebenen-
falls mit weiteren
- C) primären und/oder sekundären Aminen
- 35 hergestellt werden.

- 1
13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 oder 12, dadurch
gekennzeichnet, daß die bei der Herstellung der Kom-
ponente B eingesetzte Menge an Keton bzw. Aldehyd
5 so gewählt worden ist, daß alle sterisch ungehinder-
ten primären Aminogruppen des Polyamins blockierte
worden sind.
- 10 14. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch
gekennzeichnet, daß als Polyamin ein gegebenenfalls
substituiertes alicyclisches oder aliphatisches
Polyamin verwendet worden ist, das neben einer
sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch min-
destens eine weitere primäre Aminogruppe enthielt.
- 15 15. Verfahren nach den Ansprüchen 11 - 13, dadurch ge-
kennzeichnet, daß als Polyamin ein gegebenenfalls
substituiertes alicyclisches oder aliphatisches
20 -alkylsubstituiertes Polyamin eingesetzt worden
ist.
- 25 16. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch
gekennzeichnet, daß als sterisch gehindertem Poly-
amin ein Polyamin der allgemeinen Formel III ver-
wendet worden ist.



wobei

35 $\text{R}^4 = 1 - 5 \text{ C-Alkyl}$, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl

$\text{R}^5 = \text{H}$ oder R^4

1 $R^6 = 1 - 20$ C-Alkylen, gegebenenfalls substituiert,
bevorzugt $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1-10$

5 $n \geq 1$

bedeuten.

10 17. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamin 1,2-Propandiamin eingesetzt worden ist.

15 18. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamin 1,2-Diamino-2-methyl-propan eingesetzt worden ist.

20 19. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Komponente B ein Gemisch verschiedener Ketone und/oder Aldehyde verwendet worden ist.

25 20. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Komponente B ein Gemisch verschiedener Polyamine verwendet worden ist.

30 21. Verwendung der Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 10 für Elektrottauchbäder.

35

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 86/00316

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ C 09 D 5/44; C 08 G 59/50		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C 09 D; C 08 G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 4017438 (ROBERT D. JERABEK) 12 April 1977, see abstract --	1,11,21
A	EP, A, 0123023 (DE SOTO) 31 October 1984, see abstract --	1,11
A	EP, A, 0134983 (BASF FARBEN + FASERN) 27 March 1985, see abstract --	1,11,21
A	US, A, 4427804 (ANTHONY J. TORTORELLO) 24 January 1984, see abstract --	1,11,21
A	WO, A, 7900903 (AMERON INC.) 15 November 1979, see abstract -----	1,11
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
17 September 1986 (17.09.86)		22 October 1986 (22.10.86)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00316 (SA 13571)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 03/10/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4017438	12/04/77	None	
EP-A- 0123023	31/10/84	US-A- 4454265 JP-A- 59174656	12/06/84 03/10/84
EP-A- 0134983	27/03/85	DE-A- 3325061 JP-A- 60063223 US-A- 4557814	24/01/85 11/04/85 10/12/85
US-A- 4427804	24/01/84	None	
WO-A- 7900903	15/11/79	US-A- 4148950 AU-A- 4593579 EP-A- 0014207 AU-B- 524486	10/04/79 11/10/79 20/08/80 16/09/82

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 86/00316

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. ⁴ C 09 D 5/44; C 08 G 59/50		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. ⁴	C 09 D; C 08 G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	US, A, 4017438 (ROBERT D. JERABEK) 12. April 1977, siehe Zusammenfassung	1,11,21
A	EP, A, 0123023 (DE SOTO) 31. Oktober 1984, siehe Zusammenfassung	1,11
A	EP, A, 0134983 (BASF FARBEN + FASERN) 27. März 1985, siehe Zusammenfassung	1,11,21
A	US, A, 4427804. (ANTHONY J. TORTORELLO) 24. Januar 1984, siehe Zusammenfassung	1,11,21
A	WO, A, 7900903 (AMERON INC.) 15. November 1979, siehe Zusammenfassung	1,11

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰.</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
17. September 1986	22 OCT 1986	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	M. VAN MOL	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00316 (SA 13571)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 03/10/86

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4017438	12/04/77	Keine	
EP-A- 0123023	31/10/84	US-A- 4454265 JP-A- 59174656	12/06/84 03/10/84
EP-A- 0134983	27/03/85	DE-A- 3325061 JP-A- 60063223 US-A- 4557814	24/01/85 11/04/85 10/12/85
US-A- 4427804	24/01/84	Keine	
WO-A- 7900903	15/11/79	US-A- 4148950 AU-A- 4593579 EP-A- 0014207 AU-B- 524486	10/04/79 11/10/79 20/08/80 16/09/82

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82