


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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>4</sup> :</b>  <b>C09D 5/44, C08G 59/50</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 07372</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 18. Dezember 1986 (18.12.86)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP86/00316 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 24. Mai 1986 (24.05.86)  <b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> P 35 19 953.9 <b>(32) Prioritätsdatum:</b> 4. Juni 1985 (04.06.85) <b>(33) Prioritätsland:</b> DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Strasse 80, D-4400 Münster (DE).  <b>(72) Erfinder;und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> 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).		<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF LACKE + FARBEN AG; Patentabteilung, Max-Winkelmann-Strasse 80, Postf. 6123, D-4400 Münster (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> 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.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> WATER-DILUTABLE BONDING AGENTS CONTAINING LATENT PRIMARY AMINO GROUPS FOR CATIONIC ELECTROPHORETIC ENAMELLING AND A PROCESS FOR THEIR PRODUCTION  <b>(54) Bezeichnung:</b> LATENTE PRIMÄRE AMINOGRUPPEN ENTHALTENDE, WASSERVERDÜNNBARE BINDEMITELE FÜR KATIONISCHE ELEKTROTAUHLACKE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG  <b>(57) Abstract</b>  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.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Latente primäre Aminogruppen enthaltende, wasserverdünnbare Bindemittel für kationische Elektrottauchlacke. 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.		

**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-  
mitteln erhalten werden (US-PS 4,104,147).

5

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 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.

Es können auch Polyglycidylester von Polycarbonsäuren,  
25 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.

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

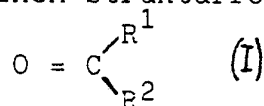
- 1 A) nieder- und/oder hochmolekularen carboxylgruppenhal-  
tigen Verbindungen, wie z.B. gesättigte oder unge-  
sättigte Monocarbonsäuren (z.B. Benzoesäure, Lein-  
ölfettsäure, 2-Äthylhexansäure, Versaticsäure),  
5 aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische  
Dicarbonsäuren verschiedener 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  $\alpha$ -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-  
diol-1.6, Hexandiol-2.5, 1.4-Bis-(hydroxymethyl)-  
30 cyclohexan, 1.1-Isopropyliden-bis-(p-phenoxy)-2-  
propanol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Amino-  
alkohole, wie Triethanolamin, Methyldiethanolamin  
oder hydroxylgruppenhaltige Alkylketimine, wie Amino-  
methylpropandiol-1.3-methyl-isobutyl-ketimin oder  
35 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
- modifiziert worden sind und noch über freie Epoxid-
- 15 gruppen 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
- von Aldehyden hat neben dem Vorteil der höheren Reak-
- 30 tivität 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.

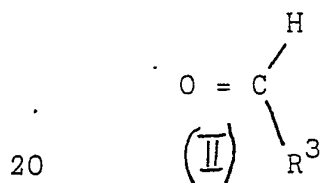




1 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind organische Gruppen, die sich während der  
Ketiminbildung chemisch inert verhalten. R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind  
bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen. Es ist häufig  
5 vorteilhaft, ein Keton zu verwenden, das mit Wasser  
leicht überdestilliert.

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

15 Als Aldehyde eignen sich Verbindungen der allgemeinen  
Strukturformel II.

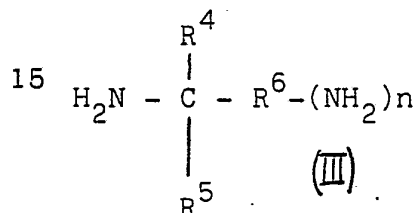


R<sup>3</sup> ist eine organische Gruppe, bevorzugt eine Alkyl-  
oder Arylgruppe. Es ist vorteilhaft, einen Aldehyd zu  
verwenden, der mit Wasser leicht überdestilliert.  
25 Typische Beispiele für einsetzbare Aldehyde sind Acetal-  
dehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und  
Benzaldehyd. 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-  
 destens eine weitere primäre Aminogruppe enthalten.  
 5 Besonders bevorzugt sind gegebenenfalls substituierte  
 alicyclische oder aliphatische Polyamine, die neben  
 einer durch eine oder zwei  $\alpha$ -ständige(n) Alkylgruppe(n)  
 sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch mindestens  
 10 eine weitere primäre Aminogruppe enthalten.

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



20 wobei

- $\text{R}^4$  = 1 - 5 C-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl  
 $\text{R}^5$  = H oder  $\text{R}^4$   
 $\text{R}^6$  = 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-  
tralisation 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.

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.

Beispiele für geeignete Aminoplastvernetzungsmittel sind der Hexamethylether von Hexamethylolmelamin, der Triethyltrimethylether von Hexamethylolmelamin, der Hexabutylether von Hexamethylolmelamin und der Hexamethylether von Hexamethylolmelamin und polymere butylierte 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 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 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, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylen-diisocyanat, 2,3-Dimethylethylen-diisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 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-Isocyanatomethyl-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 zubereiteten wäßrigen Systeme sind insbesondere für das kationische Elektrotauchlackierverfahren geeignet; sie  
5 können aber auch in konventionellen Beschichtungsverfahren 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, Innenthermometer, Inertgaszuleitung und Wasserabscheider mit vorgeschalteter Raschig-Kolonnen werden 853,3 g 1,2-Propylendiamin (11,5 mol) zusammen mit 1153,9 g Methylisobutylketon (11,5 mol) und 200 g n-Hexan eingewogen und auf 90 °C erwärmt, wo das erste wasserhaltige Destillat auftritt. Mit zunehmender Reaktionsdauer wird die Temperatur schrittweise bis auf 105°C angehoben und dort gehalten bis sich kein weiteres Reaktionswasser mehr abscheidet und die theoretische  
25 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-Propylendiaminverlust von 2,8 % (titrimetrisch bestimmt) und einen Methylisobutylketonverlust von 0,05 % (gaschromatographisch bestimmt).

1 II. Darstellung des Bindemittels I

5 In einem geeigneten Reaktor werden 2004 Teile eines Epoxidharzes auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxid-äquivalentgewicht 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 Cardura E 10 (Handelsprodukt der Shell) zu und steigert die Temperatur auf 120 °C. Nach einer Stunde 15 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 im Verlauf von 1 Stunde auf 80 °C. Nach weiteren 20 2 Stunden kühlt man und trägt das Produkt aus. Man erhält eine klare Harzlösung mit folgenden Kennzahlen:

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

30 III. Darstellung eines Bindemittels II

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 35 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  
Monoketamins aus Beispiel I zugegeben. Im Verlauf  
10 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-Toluyldiisocyanat 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 33 (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

30 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

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

15      In einer Rührwerksmühle werden 250 Teile der obigen  
     Copolymerisatlösung, 210 Teile Ethylenglykolmono-  
     butylether, 555 Teile Ethylenglykolmonoethylether,  
     837 Teile Wasser, 1084 Teilen Kaolin, 217 Teile  
     basisches Bleisilikat, 145 Teile Ruß, 36 Teile  
20      Rutil und 3000 Teile Glasperlen von einem Durchmes-  
     ser 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      Man läßt die Elektrotauchbäder 3 Tage bei 30 °C  
     unter Rühren altern. Die Abscheidung der Lackfilme  
     erfolgt während 2 Minuten auf kathodisch geschalte-  
     ten zinkphosphatierten Stahlprüftafeln bei der ange-  
30      gegebenen Spannung. Die Badtemperatur beträgt hierbei  
     27 °C. Die abgeschiedenen Naßfilme werden mit ent-  
     ionisiertem Wasser nachgespült und während 20 Minu-  
     ten bei 180 °C bzw. 160 °C eingebrannt (Tabelle  
     auf Seite 17).

35

Lack gemäß	Dispersion I			Dispersion II			Dispersion III		
	30	25	20	15	10	5	1		
Abscheidespannung				350	300	300			
Filmdicke				23	29	26			
Umgriff nach FORD				19,8	21,3	20,7			
Verlauf <sup>+</sup> )				2	2	1			
Gitterschnitt <sup>+</sup> )				0	0	0			
Erichsen-Tiefung				7,4	9,8	8,2			
Schlagtieftiefung				120	160	100			
Vernetzung <sup>++</sup> )				0	0	0			
Einbrenntemperatur				170	170	180			19

<sup>+</sup>) 0 bester Wert, 5 schlechtester Wert

<sup>++</sup>) 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 Elektrotacklacke 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 Elektrotacklacke 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

## 21

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

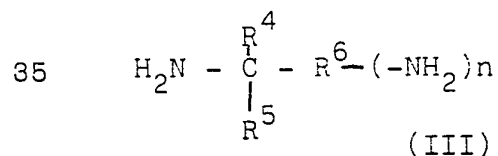
5 C) primären und/oder sekundären Aminen  
hergestellt worden sind.

10 3. Bindemittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Herstellung der Komponente 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 gekennzeichnet, daß als Polyamin ein gegebenenfalls substituiertes alicyclisches oder aliphatisches  
20 Polyamin verwendet worden ist, das neben einer sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch mindestens eine weitere primäre Aminogruppe enthielt.

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

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



**22**

1

wobei

 $R^4 = 1 - 5$  C-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl

5

 $R^5 = H$  oder  $R^4$  $R^6 = 1 - 20$  C-Alkylen, gegebenenfalls substituiert,  
bevorzugt  $(CH_2)_m$  mit  $m = 1 - 10$  $n \geq 1$ 

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 Basis von Umsetzungsprodukten von Epoxidharzen und Polyaminen, die mindestens eine durch Ketiminsierung blockierte primäre Aminogruppe enthalten sowie gegebenenfalls weiteren primären oder

35



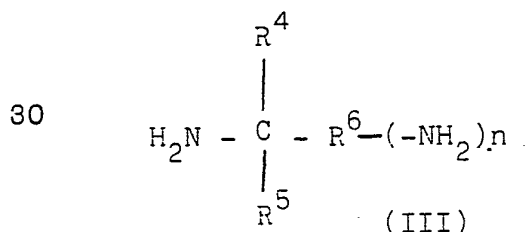
- 1 sekundären Aminen, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Bindemittel durch Umsetzung von
- A) einem Epoxidharz mit
- 5 B) einem Reaktionsprodukt, das durch Umsetzung eines  
Ketons mit einem Polyamin, welches neben einer  
sterisch gehinderten primären Aminogruppe noch  
mindestens eine weitere primäre 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
- 25 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.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch  
gekennzeichnet, daß als Polyamin ein gegebenenfalls  
10 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.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch  
gekennzeichnet, daß als sterisch gehindertes 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  $\text{R}^4$

## 25

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 Elektrotauchbäder.

35

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 86/00316

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>4</sup> C 09 D 5/44; C 08 G 59/50		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>4</sup>	C 09 D; C 08 G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>		
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
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
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> 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> </div> <div style="width: 45%;"> <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>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
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

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup> Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4 <b>C 09 D 5/44; C 08 G 59/50</b>																							
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Recherchierter Mindestprüfstoff<sup>7</sup></div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="padding: 5px;"><b>C 09 D; C 08 G</b></td> </tr> </table> <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup></p>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int. Cl. 4	<b>C 09 D; C 08 G</b>																	
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole																						
Int. Cl. 4	<b>C 09 D; C 08 G</b>																						
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung<sup>11</sup>, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile<sup>12</sup></th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4017438 (ROBERT D. JERABEK) 12. April 1977, siehe Zusammenfassung</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1,11,21</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0123023 (DE SOTO) 31. Oktober 1984, siehe Zusammenfassung</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1,11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0134983 (BASF FARBEN + FASERN) 27. März 1985, siehe Zusammenfassung</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1,11,21</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4427804. (ANTHONY J. TORTORELLO) 24. Januar 1984, siehe Zusammenfassung</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1,11,21</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">WO, A, 7900903 (AMERON INC.) 15. November 1979, siehe Zusammenfassung</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1,11</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center; padding: 10px;">-----</td> </tr> </tbody> </table> <div style="margin-top: 10px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>.</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> </div> <div style="width: 45%;"> <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>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div> </div>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>	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	-----		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>																					
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																					
-----																							
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Absendedatum des internationalen Recherchenberichts</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">17. September 1986</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;"><b>22 OCT 1986</b></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Internationale Recherchenbehörde</td> <td style="padding: 5px;">Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Europäisches Patentamt</td> <td style="padding: 5px;">M. VAN MOL </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	17. September 1986	<b>22 OCT 1986</b>	Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	Europäisches Patentamt	M. VAN MOL													
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts																						
17. September 1986	<b>22 OCT 1986</b>																						
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