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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. August 2012 (02.08.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/101115 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 75/04 (2006.01) *C09D 7/02* (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/051032

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Januar 2012 (24.01.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11152122.5 25. Januar 2011 (25.01.2011) EP
61/435,842 25. Januar 2011 (25.01.2011) US

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF COATINGS GMBH** [DE/DE]; Glasuritstraße 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **STEINMETZ, Bernhard** [DE/DE]; Zum Schnellert 19, 97535 Rütschenhausen (DE).

(74) Anwalt: **LEIFERT & STEFFAN**; Postfach 10 40 09, 40031 Düsseldorf (DE).

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

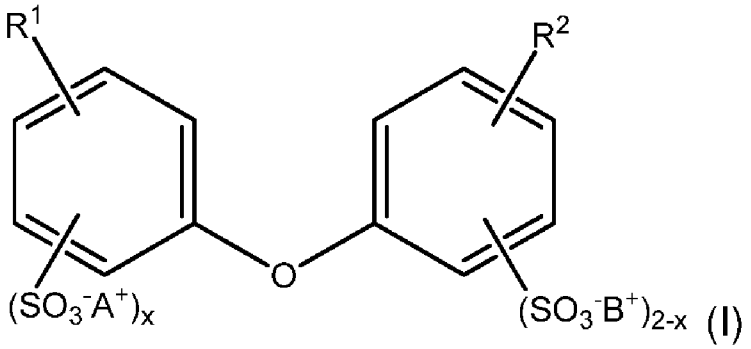
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: BASE COATS FOR OVERBAKED MULTI-LAYER COATINGS

(54) Bezeichnung : BASISLACKE FÜR ÜBERBRANNTE MEHRSCHICHTLACKIERUNGEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to a heat curable base coat containing at least one polyurethane resin as a binding agent, at least one pigment, between 30 and 70 % by weight of water, in relation to the total weight of the base coat and between 0.04 and 2.3 % by weight (in relation to the total weight of the base coat) of at least one disulfonic acid of formula (I). Said base coat is applied to an overbaked multi-layer coating and exhibits excellent adherent properties.

(57) Zusammenfassung: Thermisch härtbarer Basislack, enthaltend mindestens ein Polyurethanharz als Bindemittel, mindestens ein Pigment, 30 bis 70 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, und 0,04 bis 2,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, mindestens einer Disulfonsäureverbindung der Formel (I). Der Basislack wird auf einer überbrannten Mehrschichtlackierung aufgetragen und weist hervorragende Haftungseigenschaften auf.

WO 2012/101115 A1

Basislacke für überbrannte Mehrschichtlackierungen

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch härtbare Basislacke, ihre Herstellung und Verwendung sowie die Basislacke enthaltenen Mehrschicht- und Doppellackierungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Weiterhin betrifft die Erfindung Substrate, die mit den Basislacken bzw. den Mehrschicht- und Doppellackierungen beschichtet sind.

Stand der Technik

Im Bereich der Kraftfahrzeugserienlackierung eingesetzte Mehrschichtlackierungen bestehen heute im Allgemeinen aus einer elektrophoretisch aufgebrachten, vor Korrosion und Steinschlag schützenden Grundierung und einer nachfolgend vor Steinschlag schützenden und die Oberfläche glättenden Füllerschicht. Die Füllerschicht wird dabei meist auf die bereits eingebrannte Grundierung aufgebracht und gehärtet. Es ist aber auch möglich, Grundierung und Füllerschicht gemeinsam zu härten. Auf die ausgehärtete Füllerschicht wird anschließend eine Einschichtlackierung oder eine dekorative Zweischichtlackierung aus einer abhängig vom jeweiligen Farbton in einem oder mehreren Spritzgängen applizierten farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht und einer darauf Nass-in-Nass applizierten, schützenden Klarlackschicht aufgebracht. Anschließend wird die Einschichtlackierung bzw. werden die Basislackschicht(en) und die Klarlackschicht gemeinsam gehärtet.

„Nass-in-nass-Lackierung“ ist eine Bezeichnung für zwei- oder mehrfache Lackierung ohne Zwischentrocknung (Römpp Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart / New York 1998, ISBN 3-13-776001-1, Stichwort „Nass-in-Nass-Lackierung“).

Nass-in-nass-Lackierungen und entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1 (Seite 17, Zeile 37, bis Seite 19, Zeile 22), oder dem deutschen Patent DE 100 43 405 C1 (Spalte 3, Absatz [0018], und Spalte 8, Absatz [0052], bis Spalte 9, Absatz [0057], in Verbindung mit Spalte 6, Absatz [0039], bis Spalte 8, Absatz [0050]) bekannt. Sie werden sowohl für die

Serienlackierung (OEM) als auch für die Reparaturlackierung von Automobilkarossen eingesetzt.

Während des Lackiervorgangs der Serienlackierung kann bei der thermischen Härtung ein Überbrennen der Basis- und/oder Klarlackschichten auftreten. Überbrennen ist eine Bezeichnung für das Einbrennen eines Beschichtungsstoffes mit höherer Energiezufuhr (Einbrennzeit und/oder -temperatur werden überschritten) als für eine vollständige Vernetzung notwendig ist (Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Seite 585, Stichwort „Überbrennen"). Wenn jedoch keine zusätzlichen Lackierstörungen wie Verlaufstörungen oder Trocknungsstörungen auftreten, wird die Lackierung in der Regel freigegeben (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, ISBN 3-13-776001-1, Stichwort „Lackierstörungen").

Ist die Lackierung überbrannt worden und weist zudem Lackierstörungen auf, wird die überbrannte Mehrschichtlackierung aus Basis- und Klarlackierung in den Bereichen, in denen die Lackierstörungen aufgetreten sind, gegebenenfalls abgeschliffen und die Karosserie erneut in den Lackierprozess eingebracht. In diesem Prozess werden abermals Basis- und Klarlack appliziert, getrocknet und gehärtet (die resultierenden Schichten werden im Folgenden als „zusätzliche Basislackierung" bzw. „zusätzliche Klarlackierung" bezeichnet). Der Lackaufbau aus überbrannten Mehrschichtlackierung und zusätzlicher Basis- und Klarlackierung wird „Doppellackierung" genannt.

Ist die Klarlackierung des ersten Lackierprozesses überbrannt, verringert sich jedoch die Haftung einer darüber aufgebrachten zusätzlichen Basislackierung. Vor allem seit dem Einsatz von hochkratzfesten Klarlacken können Haftungseigenschaften zwischen der überbrannten Mehrschichtlackierung und der zusätzlichen Basislackschicht unzureichend sein. Dieses Phänomen tritt vor allem auf, wenn die überbrannte Mehrschichtlackierung vor dem Auftrag der Doppellackierung nicht geschliffen wird.

Aufgabe

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, die zuvor beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen. Es sollten

thermisch härtbare Basislacke zur Verfügung gestellt werden, die als zusätzliche Basislackschicht in einer Doppellackierung insbesondere auf überbrannten Mehrschichtlackierungen deutlich verbesserte Haftungseigenschaften aufweisen als Basislacke des Standes der Technik. Zudem sollten die Basislacke geeignet sein, sowohl als zusätzlicher Basislack als auch als Basislack der überbrannten Mehrschichtlackierung eingesetzt zu werden. Dies hätte den Vorteil, dass für den Lackierprozess auch im Falle des Überbrennens lediglich ein einziger Basislack zur Verfügung gestellt werden müsste.

Der Begriff „thermische Härtung" bedeutet die durch Hitze initiierte Vernetzung einer Lackschicht.

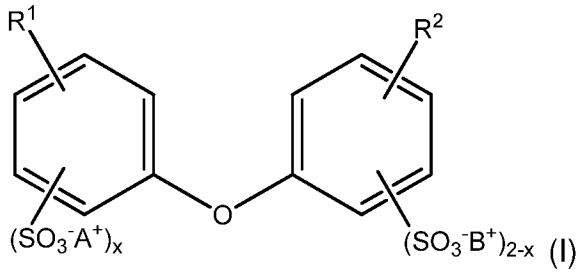
„Basislack" ist eine Bezeichnung für einen in der Automobil-Lackierung üblichen farbgebenden Zwischenbeschichtungsstoff. Die resultierende Basislackierung ist Teil einer Mehrschichtlackierung, die weiterhin eine oberste Schicht einer Klarlackierung umfasst, die die Basislackierung vor Witterungseinflüssen, mechanischen und chemischen Angriffen schützt (Römpp Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart / New York 1998, ISBN 3-13-776001-1, Stichwort „Basislack"). In einer Mehrschichtlackierung können auch mehrere Basislackierungen übereinander angeordnet sein.

Lösung der Aufgabe

Überraschenderweise wurden Basislacke gefunden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Es wurden Basislacke gefunden, die in einer Doppellackierung als zusätzliche Basislackierungen auf überbrannten Mehrschichtlackierungen eine hervorragende Haftung aufweisen. Zudem ließ sich der Basislack in der überbrannten Mehrschichtlackierung einsetzen. Demgemäß wurden thermisch härtbare Basislacke gefunden, die

a. mindestens ein Polyurethanharz als Bindemittel,
b. mindestens ein Pigment,
c. 30 bis 70 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, und

d. 0,04 bis 2,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, mindestens einer Verbindung der Formel (I)



(I)

worin

R^1 und R^2 Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können,

A und B unabhängig voneinander H, ein Alkalimetall oder NH_4 und

x 1 oder 2 bedeuten,

enthalten.

Die zuvor genannten Basislacke werden im Folgenden auch als erfindungsgemäße Basislacke bezeichnet. Die Gewichtsanteile aller Bestandteile des erfindungsgemäßen Basislacks addieren sich zu 100 Gew.-%.

Aus der europäischen Anmeldung EP 0603659A1 und dem US-Patent 4,971841 sind Basis- und Klarlacke bekannt, die Sulfonsäure-Derivate als Härtungskatalysatoren enthalten. Geeignet sind beispielsweise p-Toulolsulfonsäure, Dinonylnaphthalendisulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure. Diese Lacke weisen auf überbrannten Klarlackierungen jedoch eine nicht ausreichende Haftung auf.

Bindemittel

Als Bindemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung werden selbstvernetzende und fremdvernetzende Bindemittel verstanden.

Bei fremdvernetzenden Bindemitteln wird ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel eingesetzt. Bei selbstvernetzenden Bindemitteln sind separate Vernetzungsmittel nicht erforderlich. Das Vernetzungsmittel enthält reaktive funktionelle Gruppen, die

zu den in den Bindemitteln vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen komplementär sind. Sind die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder autoreaktiven funktionellen Gruppen, d. h. Gruppen, die "mit sich selbst" reagieren, bereits in den Bindemittelmolekülen vorhanden, liegen selbstvernetzende Bindemittel vor. Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen und autoreaktiver funktioneller Gruppen sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 665 A1, Seite 7, Zeile 28, bis Seite 9, Zeilen 24, bekannt.

Der erfindungsgemäße Basislack enthält mindestens ein gesättigtes oder ungesättigtes Polyurethanharz als Bindemittel. Geeignete gesättigte oder ungesättigte Polyurethanharze werden beispielsweise beschrieben in

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 11 498 A1, Spalte 1, Zeilen 29 bis 49, und Spalte 4, Zeile 23, bis Spalte 11, Zeile 5,
- der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 4, Zeile 19, bis Seite 13, Zeile 48,
- der europäischen Patentanmeldung EP 0 228 003 A1, Seite 3, Zeile 24, bis Seite 5, Zeile 40,
- der europäischen Patentanmeldung EP 0 634 431 A1, Seite 3, Zeile 38, bis Seite 8, Zeile 9, oder
- der internationalen Patentanmeldung WO 92/15405, Seite 2, Zeile 35, bis Seite 10, Zeile 32.

Die Polyurethanharze enthalten zur Stabilisierung vorzugsweise entweder

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

Bevorzugt sind dabei Carboxyl- oder Carboxylatgruppen sowie nucleophile Gruppen wie Amin- oder Hydroxygruppen.

Geeignete Vernetzungsmittel sind beispielsweise Polyisocyanate, die blockierte oder unblockierte NCO-Gruppen aufweisen, und Aminoplastharze wie Melaminformaldehydharze.

Die Polyurethanharze sind linear oder enthalten Verzweigungen. Sie können auch als Pfropfpolymere vorliegen. In diesem Fall sind sie bevorzugt mit Acrylatgruppen gepfropft. Die entsprechenden Acrylatgruppen werden vorzugsweise nach Herstellung einer Polyurethan-Primärdispersion in das Polymer eingeführt. Solche Pfropfpolymere sind dem Fachmann gut bekannt und werden beispielsweise in der DE 199 48 004 A1 beschrieben.

Wenn die Bindemittel als selbstvernetzende Systeme vorliegen, dann beträgt der Polyurethanharzgehalt vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-% bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 vorzugsweise 80 Gew.-%, bezogen auf den filmbildenden Festkörper des Basislacks.

Unter filmbildendem Festkörper ist der nichtflüchtige Gewichtsanteil des Beschichtungsstoffes ohne Pigmente, Füllstoffe und der Verbindung nach Formel (I) zu verstehen. Dieser wurde nach DIN EN ISO 3251 bestimmt. Die Messdauer betrug 60 min bei 125°C.

Im Falle von fremdvernetzenden Systemen liegt der Polyurethanharzgehalt vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 15 und 75 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf den filmbildenden Festkörper des Basislacks.

Vorzugsweise werden fremdvernetzende Bindemittel eingesetzt.

Weiterhin kann der Basislack Polyacrylate und/oder Polyester als weitere fremd- oder selbstvernetzende Bindemittel enthalten. Diese enthalten mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe, die in DE 199 30 665 A1 beschrieben ist (siehe oben).

Polyurethanharze, die Acrylatgruppen enthalten, werden auch als Polyurethanacrylate bezeichnet. Sie sind bevorzugte Bindemittel des erfindungsgemäßen Basislacks.

Disulfonate

Die Verbindung nach Formel (I) ist in einem Anteil von 0,04 bis 2,30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,04 bis 1,60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Basislacks, enthalten. Besonders bevorzugt beträgt der Anteil 0,04 bis 1,20 Gew.-%.

Wenn der Gehalt der Verbindung (I) unter 0,04 Gew.-% liegt, wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe nicht gelöst. Beträgt der Gehalt mehr als 2,3 Gew.-%, müssen unter Umständen Nachteile, wie z. B. eine Verschlechterung der Eigenschaften der Lackierungen nach Schwitzwasserbelastung, in Kauf genommen werden.

Vorzugsweise ist mindestens einer der Reste R^1 und R^2 ein Alkylrest. Bevorzugt ist genau ein Rest R^1 oder R^2, besonders bevorzugt R1, ein Alkylrest. Besonders bevorzugt ist R^1 ein Alkylrest und R^2 = H.

Bevorzugte Alkylreste sind linear oder verzweigt mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 6, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt 12 Kohlenstoffatomen. Die Alkylreste sind vorzugsweise verzweigt.

Als Verbindungen der Formel (I) können Verbindungen eingesetzt werden, in denen die Variable x 1 oder 2 ist. Darüber hinaus können auch Gemische mit x = 1 und x = 2 zum Einsatz kommen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind A und B Wasserstoffatome, Alkalimetalle oder NH_4. Besonders bevorzugte Alkalimetalle sind Na und K. Ganz besonders bevorzugt ist A = B = Na.

Besonders bevorzugte Disulfonate werden beispielsweise in Form einer wässrigen Lösung unter dem Handelsnamen Dowfax 2A1 der Dow Chemical Company angeboten.

Pigmente

Die erfindungsgemäßen Basislacke enthalten mindestens ein Pigment. Vorzugsweise enthalten die Basislacke 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, mindestens eines Pigments. Bevorzugt sind Basislacke, die 2 bis 10 Gew.-% Pigmente enthalten.

Pigmente sind pulver- oder plättchenförmige Farbmittel, die im Gegensatz zu Farbstoffen im umgebenden Medium unlöslich sind (vgl. Römpp Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart / New York 1998, ISBN 3-13-776001-1, Stichwort „Pigmente“).

Vorzugsweise wird das Pigment aus der Gruppe bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden, effektgebenden, farb- und effektgebenden, magnetisch abschirmenden, elektrisch leitfähigen, korrosionshemmenden, fluoreszierenden und phosphoreszierenden Pigmenten ausgewählt. Bevorzugte Pigmente sind farb- und/oder effektgebende Pigmente.

Organische Lösemittel

Die erfindungsgemäßen Basislacke können organische Lösemittel enthalten. Vorzugsweise sind maximal 15 Gew.-% organische Lösemittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, enthalten. Dies ist ein Spezifikationswert der Automobilindustrie für den Anteil an flüchtigen organischen Verbindungen, der nicht überschritten werden sollte.

Wasser

Die Basislacke enthalten 30 bis 70 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Basislacke. Vorzugsweise sind 35 bis 65 Gew.-% Wasser enthalten. Entsprechende Basislacke werden im Stand der Technik häufig als Wasserlacke oder wässrige Lacke bezeichnet.

Katalysatoren

Die erfindungsgemäßen Basislacke können Katalysatoren für die Vernetzungsreaktion der reaktiven funktionellen Gruppen der Bindemittel und ggf. vorhandenen Vernetzungsmittel enthalten, die von den Verbindungen der Formel (I) verschieden sind. Die Basislacke können 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, mindestens eines Katalysators enthalten. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Sulfon- oder Phosphonsäurederivate.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Die erfindungsgemäßen Basislacke können Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, welche verschieden sind von den zuvor genannten Stoffen. Vorzugsweise enthalten die Basislacke 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, mindestens eines Hilfs- oder Zusatzstoffs.

Geeignete Hilfs- oder Zusatzstoffe sind die üblicherweise in der Lackindustrie eingesetzten, bekannten Hilfs- und Zusatzstoffe.

Beispiele für geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind z.B. Antioxidantien, Entlüftungsmittel, Netzmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Rheologiehilfsmittel wie Verlaufsmittel, Verdickungsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Antiablaufmittel und Thixotropiermittel, Wachse und wachsartige Verbindungen, Slipadditive, Reaktivverdünner, Füllstoffe, Farbstoffe, Nanopartikel, Rieselhilfen, Sikkative, Biozide, Additive zur Verbesserung der Untergrundbenetzung, Additive zur Verbesserung der Oberflächenglätte, Sag-Control-Agents (SCAs), Mattierungsmittel, Radikalfänger, Lichtschutzmittel, Haftvermittler, Korrosionsinhibitoren, Initiatoren für radikalische Polymerisationen, Flammschutzmittel oder Polymerisationsinhibitoren, wie sie in dem Buch „Lackadditive" von Johan Bielemann, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail beschrieben werden.

Geeignete Zusatzstoffe der vorstehend genannten Art sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 14, Zeile 4, bis Seite 17, Zeile 5, und dem deutschen Patent DE 100 43 405 C1, Spalte 5, Absätze [0031] bis [0033], bekannt.

Erfindungsgemäße Basislacke

Der Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Basislacks kann je nach den Erfordernissen des Einzelfalls variieren. In erster Linie richtet sich der Festkörpergehalt nach der für die Applikation, insbesondere Spritzapplikation, erforderlichen Viskosität, so dass sie vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme weniger orientierender Versuche eingestellt werden kann.

Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen Basislacke bei 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 10 bis 65 Gew.-% und insbesondere bei 12 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks.

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

Die Basislacke sind thermisch härtbar. Darüber hinaus können sie mit aktinischer Strahlung gehärtet werden. Die Basislacke können zudem Bindemittel enthalten, die physikalisch gehärtet werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „physikalische Härtung" die Bildung eines Films durch Abgabe von Lösemitteln (insbesondere organische Lösemittel und Wasser) aus Polymerlösungen oder Polymerdispersionen. Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter „aktinischer Strahlung" elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder γ-Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Alphastrahlung, Protonenstrahlung oder Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, zu verstehen. Werden die thermische Härtung und die Härtung mit aktinischer Strahlung gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure".

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

In Einkomponenten-Systemen liegen Bindemittel und Vernetzungsmittel nebeneinander, d.h. in einer Komponente, vor. Voraussetzung hierfür ist, dass die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung miteinander vernetzen. Geeignete Vernetzungsmittel sind beispielsweise blockierte Polyisocyanate.

In Zwei- und Mehrkomponenten-Systemen liegen Bindemittel und Vernetzungsmittel getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vor, die erst kurz bzw. unmittelbar vor der Applikation, also innerhalb der Verarbeitungszeit, zusammengegeben werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn Bindemittel und Vernetzungsmittel bereits bei Raumtemperatur (20 bis 25 °C) miteinander reagieren. Geeignet sind zum Beispiel unblockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist ein Basislack, der ein Gemisch aus einem Polyurethanacrylat und einem Polyester als Bindemittel, ein Melaminformaldehydharz als Vernetzungsmittel, 0,04 bis 1,20 Gew.-% mindestens einer Verbindung nach Formel (I) mit R^2 = H und A = B = Na, 35 bis 65 Gew.-% Wasser und 2 bis 10 Gew.-% Pigmente, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, enthält.

Weitere Gegenstände der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Basislacke werden vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Basislacks hergestellt.

Demnach ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Basislacks ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Dabei kann der Basislack durch Vermischen und ggf. Homogenisieren der oben genannten Bestandteile hergestellt werden. Vorzugsweise wird er in den bereits genannten Mischungsverhältnissen miteinander vermischt und ggf. homogenisiert. In Zwei- oder Mehrkomponenten-Systemen werden Bindemittel und Vernetzungsmittel innerhalb der Verarbeitungszeit

zur Applikation zusammengegeben. Bei Spritzanlagen entfällt eine Beschränkung durch die Verarbeitungszeit, da das Mischen hier erst unmittelbar vor der Applikation im Spritzvorgang vorgenommen wird (vgl. Römpp Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart / New York 1998, ISBN 3-13-776001-1, Stichwort „Zweikomponenten-Lacke"). Die Herstellung des erfindungsgemäßen Basislacks kann unter Einsatz der für die Herstellung von Basislacken üblichen und bekannten Mischverfahren und Mischaggregate erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Basislacks als Basislack in einer Mehrschichtlackierung. Die Mehrschichtlackierung umfasst mindestens eine Basislackierung eines erfindungsgemäßen Basislacks und mindestens eine Klarlackierung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Basislacks als Basislack in einer Doppellackierung. Die Doppellackierung umfasst mindestens eine Mehrschichtlackierung, welche aus mindestens einer Basislackierung des erfindungsgemäßen Basislacks und mindestens einer Klarlackierung besteht. Weiterhin umfasst die Doppellackierung mindestens eine zusätzliche Basislackierung des erfindungsgemäßen Basislacks und mindestens eine zusätzliche Klarlackierung, die über der überbrannten Mehrschichtlackierung angeordnet sind. Vorzugsweise ist die Mehrschichtlackierung überbrannt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Mehrschichtlackierung, wie sie oben definiert wurde. Diese weist mindestens eine Basislackierung des erfindungsgemäßen Basislacks und mindestens eine Klarlackierung auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Doppellackierung, wie sie oben definiert wurde. Der erfindungsgemäße Basislack wird sowohl als Basislack für die Herstellung der oben genannten Mehrschichtlackierung als auch für die Herstellung der zusätzlichen Basislackierung herangezogen. Vorzugsweise ist die Mehrschichtlackierung überbrannt. Im Falle des Überbrennens ist es somit nicht notwendig, einen Basislack anderer Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen.

Vielmehr kann der gleiche, erfindungsgemäße Basislack sowohl als Basislack der Mehrschichtlackierung als auch als zusätzliche Basislackierung eingesetzt werden.

Die Klarlacke der Mehrschichtlackierung und der zusätzlichen Klarlackierung können handelsübliche Klarlacke sein. Vorzugsweise werden für die Klarlackierung der Mehrschichtlackierung und die zusätzliche Klarlackierung die gleichen Klarlacke eingesetzt.

Die Lackierung des erfindungsgemäßen Basislacks wird vorzugsweise in einer Trockenfilmschichtdicke von 4 bis 35 µm aufgetragen. Bevorzugt ist eine Trockenfilmschichtdicke von 6 bis 30 µm, besonders bevorzugt 6 bis 25 µm.

Die erfindungsgemäßen Basislacke sowie die weiteren Lacke der Mehrschicht- bzw. Doppellackierung können mit den üblichen Verfahren wie Spritzen (z.B. Airless, Airmix, Druckluft, Heißspritzverfahren oder Induktionsvermischung), Walzen, Rollen, Streichen oder über eine Kartusche appliziert werden. Vorzugsweise werden die Lacke gespritzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung. Dabei werden nacheinander mindestens ein erfindungsgemäßer Basislack und mindestens ein Klarlack appliziert. Der Klarlack kann Nass-in-Nass appliziert und gehärtet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Doppellackierung. Dazu wird nacheinander mindestens ein erfindungsgemäßer Basislack als zusätzliche Basislackierung und mindestens ein Klarlack als zusätzliche Klarlackierung auf die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung appliziert. Der Lack der zusätzlichen Klarlackierung kann Nass-in-Nass appliziert und gehärtet werden.

Die Mehrschichtlackierungen bzw. Doppellackierungen können auf beliebige Substrate aufgebracht worden sein. Dabei fungiert die Schicht des erfindungsgemäßen Basislacks als Basislack der Mehrschichtlackierung und als zusätzliche Basislackierung einer Doppellackierung. Die Substrate können aus den

unterschiedlichsten Materialien und Kombinationen von Materialien wie metallischen und nichtmetallischen Materialen aufgebaut sein. Vorzugsweise werden Metalle und Kunststoffe, vorzugsweise Automobilkarosserien oder Teile davon, lackiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Basislacks zur Beschichtung von Substraten, vorzugsweise den oben genannten Substraten. Hierunter fallen auch Beschichtungen in Form der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung und der erfindungsgemäßen Doppellackierung. Vorzugsweise ist die Mehrschichtlackierung überbrannt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die oben genannten Substrate, die mit dem erfindungsgemäßen Basislack bzw. der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung bzw. der erfindungsgemäßen Doppellackierung beschichtet sind.

Im Folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele weiter erläutert.

Beispiele

Herstellung eines silbernen Wasserbasislacks 1

Zur besseren Beurteilung gegebenenfalls auftretender Lackstörungen wurde ein silberner Wasserbasislack verwendet, der nach der folgenden Vorschrift hergestellt wurde.

1. Herstellung eines silbernen Wasserbasislacks 1

Die in der Tabelle 1 unter „wässrige Phase“ aufgeführten Komponenten werden in der angegebenen Reihenfolge zu einer wässrigen Mischung zusammengerührt. Im nächsten Schritt wird aus dem unter „organische Phase“ aufgeführten Komponenten eine organische Mischung hergestellt. Die organische Mischung wird zur wässrigen Mischung gegeben. Sodann wird 10 min lang gerührt und mit Hilfe von deionisiertem Wasser und Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 8.0 und Spritzviskosität eingestellt.

Tabelle 1

Komponente	Gewichts-teile
Wässrige Phase	
3%ige Na-Mg-Schichtsilikatlösung	22
Deionisiertes Wasser	7,3
Polyurethanacrylat, hergestellt gemäß Beispiel D der DE-A-4437535	4,6
Tensid S (BASF)	0,9
Polyester, hergestellt gemäß Beispiel D der DE-A-4009858	1
Butylglykol	1,8
Luwipal 052, Melaminformaldehydharz, erhältlich von BASF	5
Tensid S (BASF)	0,7
10%iges Dimethylethanolamin in Wasser	0,5
Pluriol P 900, Propylenoxid, erhältlich von BASF	0,7
Isopropanol	3,3
Deionisiertes Wasser	2
3 Gewichts-%ige wäßrige Viscalex HV 30-Lösung, Rheologiemittel erhältlich von BASF	3
Deionisiertes Wasser	2
20.5-Gewichtts-%ige Lösung DSX 1550 (Cognis) Rheologiemittel	0,4
Deionisiertes Wasser	2
Polyurethanacrylat, hergestellt gemäß Beispiel 2 der DE-A-19948004	15,8
Deionisiertes Wasser	1
10%iges Dimethylethanolamin in Wasser	0,4
Tensid S (BASF)	0,5
Deionisiertes Wasser	4
Isopar L, Lösemittel, erhältlich von Exxon Mobile	0,9
Propanol	0,9
Deionisiertes Wasser	3,7
Organische Phase	
Handelsübliches Aluminiumpigment erhältlich von Firma Altana-Eckart	5,2
Butylglykol	8,4
Polyester, hergestellt gemäß Beispiel D der DE-A-4009858	5

2. Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks und der Vergleichslacke als zusätzliche Basislacke in einer Doppellackierung

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Basislacks 2 und der Vergleichslacke 3 bis 7 wird der Wasserbasislack 1 mit 0.3 Gewichtsteilen des Festkörpers eines weiteren Bestandteils, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasserbasislacks 1 versetzt.

Tabelle 2

Wasser-basislack	**Weiterer Bestandteil**	**Gewichtsanteil bzgl. des Gesamtgewichts des Wasserbasislacks 1**
1	Keine weiteren Bestandteile	0
2	Dowfax® 2A1 (erhältlich von Dow) Alkyldiphenyloxiddisulfonat	0.7
3	Disponil FES77 (erhältlich von Cognis) Fettalkoholpolyglykolethersulfat, Na-Salz	1
4	Lutensol AT 18 (erhältlich von BASF) Alkylpolyethylenglykolether	1.5
5	Lumiten I-RA (erhältlich von BASF) 2-Sulfobernsteinsäureester-Derivat	0.6
6	Starfactant 20 (erhältlich von Cognis) Nichtionisches Alkydharz	0.5
7	Nacure 3525 (erhältlich von King Industries) Dinonylnaphthalindisulfonsäure, Aminsalz	0.85

Die Lacke 1 - 7 wurden bezüglich ihrer Haftungseigenschaften geprüft. Dazu wurden sie im Aufbau „überbrannte Doppellackierung“ lackiert.

Doppellackierung

Ein Blech der Abmessungen 10 x 20 cm, welches eine Füllerlackierung eines handelsüblichen Füllers aufwies, diente als Substrat. Bei der Herstellung dieses Substrats wurde der Füller über einen Zeitraum von 10 min bei 80 °C zwischengetrocknet und anschließend über einen Zeitraum von 30 min bei 190 °C eingebrannt.

Auf dieses Blech wurde zunächst der jeweilige Basislack gemäß Tabelle 2 pneumatisch appliziert. Nach 1 min Ablüften des Basislacks bei Raumtemperatur wurde der Basislack über 10 min bei 70 °C im Umluftofen zwischengetrocknet. Anschließend wurde der von der BASF kommerziell erhältliche 2-Komponenten-Klarlack FF98-0018 ebenfalls pneumatisch appliziert und nach 20 min Ablüften bei Raumtemperatur die beiden Schichten bei einer Temperatur von 160 °C über einen Zeitraum von 30 min eingebrannt. Es resultierte eine überbrannte Mehrschichtlackierung.

Nach Abkühlen der überbrannten Mehrschichtlackierung wurden Applikation, Ablüften, Zwischentrocknen und Einbrennen der Lacke wiederholt, wobei jeweils die gleichen Basislacke gemäß Tabelle 2 als zusätzliche Basislacke und der oben genannte Klarlack als zusätzlicher Klarlack eingesetzt wurden. Anschließend wurde die Haftung der zusätzlichen Basislacke 1 bis 7 auf den überbrannten Klarlackschichten untersucht.

Der Steinschlagtest wurde nach DIN 55966-1 durchgeführt. Die Beurteilung der Ergebnisse des Steinschlagtests wurde nach DIN EN ISO 20567-1 durchgeführt.

Der Dampfstrahltest wurde nach DIN 55662 durchgeführt. Die Beurteilung der Ergebnisse Dampfstrahltests wurde nach DIN EN ISO 55662 durchgeführt.

Der Gitterschnitttest wurde nach DIN 2409 durchgeführt. Die Beurteilung der Ergebnisse des Gitterschnitttests wurde nach DIN EN ISO 2409 durchgeführt.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse und die spezifikationsgemäße Beurteilung der Haftungstests der jeweiligen Lackierungen dargestellt.

Tabelle 3

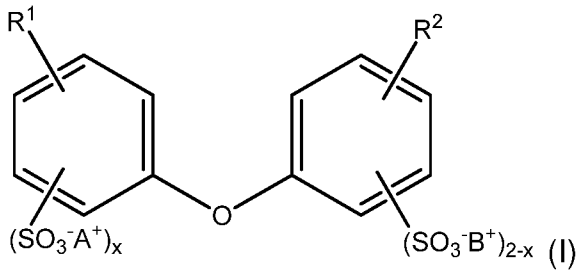
Basislack	Steinschlagergebnis	Dampfstrahlergebnis	Gitterschnittergebnis
1	3 (niO)	iO	Totalenthaftung (niO)
2	1,5 (iO)	iO	0 (iO)
3	2,5 (niO)	iO	4 (niO)
4	3 (niO)	iO	5 (niO)
5	2 (niO)	iO	2 (niO)
6	3 (niO)	iO	Totalenthaftung (niO)
7	3 (niO)	iO	5 (niO)

iO = in Ordnung
niO = nicht in Ordnung

Die Basislacke 1 und 3 bis 7 wiesen auf Basis der Ergebnisse des Steinschlag- und des Gitterschnitttests eine unzureichende Haftung auf dem darunter liegenden, überbrannten Klarlack auf. Lediglich der Basislack 2, der Disulfonate enthielt, lieferte eine gute Haftung.

Patentansprüche

1. Thermisch härtbarer Basislack, enthaltend
   a. mindestens ein Polyurethanharz als Bindemittel,
   b. mindestens ein Pigment,
   c. 30 bis 70 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, und
   d. 0,04 bis 2,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, mindestens einer Verbindung der Formel (I)



(I)

worin
R^1 und R^2 Wasserstoffatome oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können,
A und B unabhängig voneinander H, ein Alkalimetall oder NH_4 und
x 1 oder 2
bedeuten.

2. Basislack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach Formel (I) in einer Menge von 0,04 bis 1,60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, enthalten ist.

3. Basislack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach Formel (I) in einer Menge von 0,04 bis 1,20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, enthalten ist.

4. Basislack nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste R^1 oder R^2 ein Alkylrest ist.

5. Basislack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass genau ein Rest R^1 oder R^2, vorzugsweise R^1, ein Alkylrest ist.

6. Verfahren zur Herstellung des Basislacks nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass seine Bestandteile vermischt und gegebenenfalls homogenisiert werden.

7. Verwendung des Basislacks nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Basislack in einer Mehrschichtlackierung, die mindestens eine Basislackierung eines Basislacks nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens eine Klarlackierung umfasst.

8. Verwendung des Basislacks nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Basislack in einer Doppellackierung, die eine Mehrschichtlackierung gemäß Anspruch 7 sowie mindestens eine zusätzliche Basislackierung eines Basislack nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens eine zusätzliche Klarlackierung umfasst, die über der Mehrschichtlackierung gemäß Anspruch 7 angeordnet sind.

9. Mehrschichtlackierung umfassend mindestens eine Basislackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens eine Klarlackierung.

10. Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass nacheinander mindestens ein Basislack nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens ein Klarlack appliziert werden.

11. Doppellackierung enthaltend eine Mehrschichtlackierung gemäß Anspruch 9 sowie darüber mindestens eine zusätzliche Basislackierung eines Basislacks nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und mindestens eine zusätzliche Klarlackierung, die über der Mehrschichtlackierung angeordnet sind.

12. Doppellackierung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass für die Klarlackierung der Mehrschichtlackierung und die zusätzliche Klarlackierung die gleichen Klarlacke eingesetzt werden.

13. Verfahren zur Herstellung einer Doppellackierung nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass nacheinander mindestens ein Basislack nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als zusätzliche Basislackierung und mindestens ein Klarlack als zusätzliche Klarlackierung auf eine Mehrschichtlackierung appliziert werden.

14. Verwendung des Basislacks nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Beschichtung von Substraten.

15. Substrat, beschichtet mit einer Lackierung eines Basislacks nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bzw. beschichtet mit einer Mehrschichtlackierung nach Anspruch 9 bzw. beschichtet mit einer Doppellackierung nach einem der Ansprüche 11 oder 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/051032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L75/04 C09D175/04 C09D5/02 C09D7/02 C09D7/12
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L C09D B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 507 426 A (BLAKE JR DONALD M [US]) 26 March 1985 (1985-03-26) column 1, lines 6-9 column 8, lines 19-27 example 1 -----	1-15
X	EP 1 236 781 A1 (CLARIANT INT LTD [CH] CLARIANT FINANCE BVI LTD [VG]) 4 September 2002 (2002-09-04) paragraphs [0001], [0008], [0009], [0011], [0012], [0015], [0021], [0072], [0073] examples 1-4,6-11; table 1 examples 1-4,6-13; table 2 ----- -/--	1-15

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 February 2012	24/02/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bezard, Stéphane

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/051032

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 603 659 A1 (BASF CORP [US]) 29 June 1994 (1994-06-29) page 2, lines 3-4 examples 1-5	1-15
A	US 3 264 242 A (TEOT ARTHUR S) 2 August 1966 (1966-08-02) example 1	1-15
A	US 5 281 472 A (TAKAHASHI TERUO [JP] ET AL) 25 January 1994 (1994-01-25) column 1, lines 27-30; examples 1,4-6	1-15

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/051032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4507426 A	26-03-1985	NONE	
EP 1236781 A1	04-09-2002	DE 60105387 D1	14-10-2004
		DE 60105387 T2	22-09-2005
		EP 1236781 A1	04-09-2002
		JP 4700167 B2	15-06-2011
		JP 2001342219 A	11-12-2001
		US 2003114587 A1	19-06-2003
		WO 0192432 A1	06-12-2001
EP 0603659 A1	29-06-1994	BR 9305015 A	26-07-1994
		CA 2102818 A1	16-06-1994
		DE 69309412 D1	07-05-1997
		DE 69309412 T2	06-11-1997
		EP 0603659 A1	29-06-1994
		ES 2102586 T3	01-08-1997
		JP 3385081 B2	10-03-2003
		JP 6292861 A	21-10-1994
		US 5356670 A	18-10-1994
US 3264242 A	02-08-1966	NONE	
US 5281472 A	25-01-1994	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/051032

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08L75/04 C09D175/04 C09D5/02 C09D7/02 C09D7/12
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L C09D B05D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 507 426 A (BLAKE JR DONALD M [US]) 26. März 1985 (1985-03-26) Spalte 1, Zeilen 6-9 Spalte 8, Zeilen 19-27 Beispiel 1	1-15
X	EP 1 236 781 A1 (CLARIANT INT LTD [CH] CLARIANT FINANCE BVI LTD [VG]) 4. September 2002 (2002-09-04) Absätze [0001], [0008], [0009], [0011], [0012], [0015], [0021], [0072], [0073] Beispiele 1-4,6-11; Tabelle 1 Beispiele 1-4,6-13; Tabelle 2	1-15
A	EP 0 603 659 A1 (BASF CORP [US]) 29. Juni 1994 (1994-06-29) Seite 2, Zeilen 3-4 Beispiele 1-5	1-15

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. Februar 2012	24/02/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bezard, Stéphane

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/051032

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 264 242 A (TEOT ARTHUR S) 2. August 1966 (1966-08-02) Beispiel 1 -----	1-15
A	US 5 281 472 A (TAKAHASHI TERUO [JP] ET AL) 25. Januar 1994 (1994-01-25) Spalte 1, Zeilen 27-30; Beispiele 1,4-6 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/051032

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4507426 A	26-03-1985	KEINE	
EP 1236781 A1	04-09-2002	DE 60105387 D1	14-10-2004
		DE 60105387 T2	22-09-2005
		EP 1236781 A1	04-09-2002
		JP 4700167 B2	15-06-2011
		JP 2001342219 A	11-12-2001
		US 2003114587 A1	19-06-2003
		WO 0192432 A1	06-12-2001
EP 0603659 A1	29-06-1994	BR 9305015 A	26-07-1994
		CA 2102818 A1	16-06-1994
		DE 69309412 D1	07-05-1997
		DE 69309412 T2	06-11-1997
		EP 0603659 A1	29-06-1994
		ES 2102586 T3	01-08-1997
		JP 3385081 B2	10-03-2003
		JP 6292861 A	21-10-1994
		US 5356670 A	18-10-1994
US 3264242 A	02-08-1966	KEINE	
US 5281472 A	25-01-1994	KEINE	