

(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
5. Juni 2014 (05.06.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/083102 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C09D 5/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/074964
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
28. November 2013 (28.11.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
61/731,495 30. November 2012 (30.11.2012) US
12195051.3 30. November 2012 (30.11.2012) EP
- (71) **Anmelder:** BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder:** BRAND, Fabien, Jean; 12, rue des Boulangers, F-68330 Huningue (FR). FROST, Burkhard; Wiesleuten 1, 87637 Seeg (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** USE OF ANTISTATIC AGENTS IN COATING AGENTS

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG VON ANTISTATIKA IN BESCHICHTUNGSMITTELN

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of anionic polymers containing carboxylate groups, sulfonate groups, and/or sulfate groups, wherein the anionic polymers are selected from the group comprising salts of the polymerizates of ethylenically unsaturated monomers, salts of the condensates of formaldehyde and naphthalene sulfonic acid and/or formaldehyde, phenol sulfonic acid, and urea, lignosulfonates, salts of carboxymethyl cellulose, and mixtures of the aforementioned salts, as an antistatic agent in coating agent compositions. The antistatic agent causes dust to adhere to the coating of the composition to a small extent. The compositions are used in particular in the interior of buildings.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft die Verwendung anionischer Polymere enthaltend Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen und/oder Sulfatgruppen, wobei die anionischen Polymere ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus, Salzen der Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomere, Salzen der Kondensate aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure und/oder Formaldehyd, Phenolsulfonsäure und Harnstoff, Ligninsulfonaten, Salzen der Carboxymethylcellulose und Mischungen der vorgenannten Salze als Antistatikum in Beschichtungsmittelzusammensetzungen. Das Antistatikum bewirkt, dass sich Staub in geringerem Maße an die Beschichtung der Zusammensetzung anhaftet. Die Zusammensetzungen werden insbesondere im Gebäudeinnenbereich eingesetzt.



WO 2014/083102 A1

Verwendung von Antistatika in Beschichtungsmitteln

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung anionischer Polymere enthaltend
5 Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen und/oder Sulfatgruppen als Antistatikum in Beschichtungsmittelzusammensetzungen.

Stand der Technik

Beschichtungsmittelzusammensetzungen für den Gebäudeinnenbereich
10 (Innenbeschichtungsmittelzusammensetzungen oder Innenbeschichtungsmittel) unterliegen speziellen Anforderungen. Beispielsweise dürfen diese Zusammensetzungen keine gesundheitsschädlichen Stoffe an der Oberfläche aufweisen oder aus der Beschichtung in die Raumluft abgeben. Weiterhin sollen sie Abriebbeständigkeit und besondere Oberflächenqualitäten zeigen und problemlose
15 Renovierungsarbeiten ermöglichen. Darüber hinaus sollten die Innenbeschichtungsmittel vor allem in Nassräumen beständig gegen Wasser und Wasserdampf sein. In Arbeitsräumen oder Kinderzimmern ist beispielsweise eine Beständigkeit gegen mechanische, physikalische und chemische Belastungen erforderlich.

20 Außenbeschichtungsmittel erfüllen diese Anforderungen in der Regel nicht, da sie gesundheitsschädliche Dämpfe auch über längere Zeit abgeben oder ein zu geringes Deckvermögen aufweisen (Kittel, Band 6, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 2008, ISBN 978-3-776-1016-0, Seite 36).

25 In Innenräumen tritt jedoch häufig die Problematik auf, dass sich Staub an Decken und Wänden insbesondere über Heizkörpern, Türen und Fenstern absetzt. Die uneinheitliche Staubanziehung ist für den Betrachter auffälliger als eine Oberfläche, die eine homogene Staubanziehung zeigt. Der abgesetzte Staub (Anschmutzen)
30 lässt sich häufig nicht durch Abwaschen oder Absaugen entfernen. In der Regel sind zeit- und kostenaufwändige Renovierungsarbeiten nötig.

Aus dem Stand der Technik sind bereits Beschichtungsmittel bekannt, die Antistatika als Additive zur Reduzierung der Staubablagerung enthalten. Die Antistatika werden auch als Staubschutzmittel (Antistaubmittel, Antidust-Additiv) bezeichnet.

5 Antistatika verhindern die durch Reibung entstehende elektrostatische Aufladung. Die Aufladung führt zur Anziehung von Staub- und Schmutzteilchen (Römpp Lexikon Chemie, 10. Auflage 1996, Band 1, Georg Thieme Verlag Stuttgart und New York, ISBN 3-13-734610-X, Stichwort Antistatika). Teilweise werden die Antistatika im Stand der Technik auch als Antistaub-Additiv bezeichnet.

10

In JP2009178954 A wird ein kationisches Polyamin als antistatisches Polymer in einem Polyesterfilm beschrieben. Der Polyesterfilm wird als Basisfilm für Transferfolien in Transferdruck-Verfahren eingesetzt.

15 Aus JP 2009019063 sind Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Zusammensetzungen bekannt, die in einer antistatischen Harzschicht enthalten sind. Die Beschichtungen werden auf Packungsmaterial aufgebracht.

In DE 102006045869 werden Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von
20 Beschichtungen, Farben oder Lacken beschrieben. Als Antistatikum werden ionische Flüssigkeiten wie 1,3-Dialkylimidazolium eingesetzt.

DE 102007026551 offenbart Pigmentpräparationen enthaltend mindestens ein Pigment und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-$
25 $\text{O}[(\text{CH}_2)_p-\text{O}]_m-\text{H}$. Die Pigmentpräparation kann hergestellt werden durch Dispergieren und Trocknen. Sie kann unter anderem zur Antistatikausrüstung in wasserbasierenden Farben- und Lacksystemen, Dispersionsfarben, Druckfarben, Tintensystemen und Beschichtungssystemen verwendet werden.

30 EP 1996657 A1 beschreibt eine antistatische Beschichtungsmittelzusammensetzung, welche ein leitfähiges Polymer enthält. Als leitfähiges Polymer werden Polyaniline, Polypyrrole und Polythiophene genannt. Die Beschichtungsmittelzusammensetzungen werden als Antistatik-Schicht in antistatischen Polarisationsfilmen von LCD-Bildschirmen eingesetzt.

Weiterhin sind quaternäre Mono-Ammonium-Verbindungen bekannt, die als Antistatikum in Tränkharzflotten enthalten sind (DE 102005029629 A1). Die Tränkharzflotte wird zur Imprägnierung cellulosehaltiger Faserstoffe eingesetzt.

5

In DE 102005013767 A1 werden wässrige Zubereitungen beschrieben, die schmutzabweisende Eigenschaften zeigen. Diese enthalten Polyurethane, Mineralpartikel und eine Polymerkomponente, die Polyacrylate, Polymethacrylate, Polystyrol, Polyvinylacetat, Polyurethane, Polyalkyde, Polyepoxide, Polysiloxane, Polyacrylonitrile und/oder Polyester enthalten kann. Sie werden für Außenbeschichtungen, insbesondere zur Beschichtung von Dachziegeln, verwendet.

10

Ionische Gruppen aufweisende Polymere besitzen den Vorteil, dass sie nicht oder nur in sehr geringen Mengen aus gehärteten Beschichtungen migrieren, da sie im Vergleich zu niedermolekularen Verbindungen eine geringere Beweglichkeit aufweisen.

15

Aus dem Stand der Technik sind jedoch insbesondere keine anionischen Polymere bekannt, die als Antistatikum, insbesondere in Innenbeschichtungsmitteln zur Verringerung des Staub-Anschmutzens verwendet werden.

20

Aufgabe

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, die zuvor beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen. Es sollten Verbindungen zur Verfügung gestellt werden, die in Beschichtungsmittelzusammensetzungen für den Gebäude-Innenbereich (Innenbeschichtungsmittelzusammensetzungen) als Antistatikum verwendet werden können. Die nach Applizierung und Trocknung resultierende Beschichtung sollte im Gegensatz zum Stand der Technik verbesserte staubabweisende Eigenschaften zeigen, so dass die Staubablagerung bzw. das Anschmutzen verringert ist. Gleichzeitig sollten die Beschichtungen durch die Verwendung der Antistatika gegenüber Beschichtungen von Innenbeschichtungsmittelzusammensetzungen des Standes der Technik, die geringere oder keine staubabweisenden Eigenschaften

30

aufweisen, keine Veränderung in der Farbe und Erscheinung, insbesondere der Vergilbungsneigung, zeigen. Weiterhin sollten die Beschichtungen eine gute Abriebbeständigkeit aufweisen. Darüber hinaus sollten die Zusammensetzungen lagerstabil sein, sich gut verarbeiten lassen, einen guten Verlauf zeigen und eine
5 geringe Spritzneigung aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand insbesondere darin, eine Balance zwischen der Antistaubeigenschaft einerseits und der Abriebbeständigkeit und Verarbeitbarkeit andererseits zu erzielen.
10

Lösung der Aufgabe

Überraschenderweise sind bestimmte anionische Polymere gefunden worden, die Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen und/oder Sulfatgruppen enthalten, und sich als
15 Antistatikum verwendet lassen, wobei die Nachteile des Standes der Technik nicht auftreten. Insbesondere sind bestimmte anionische Polymere gefunden worden, die Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen und/oder Sulfatgruppen enthalten, und die in Innenbeschichtungsmittelzusammensetzungen eingesetzt werden können. Die daraus herstellbaren Beschichtungen besitzen sehr gute staubabweisende
20 Eigenschaften bei gleichzeitig guter Abriebbeständigkeit und guter Verarbeitbarkeit der Beschichtungsmittel. Staubablagerungen, insbesondere an kritischen Stellen, können so verringert werden. Gleichzeitig kann keine beachtliche Veränderung in der Farbe und Erscheinung der Beschichtungen, insbesondere in der Vergilbungsneigung, beobachtet werden. Darüber hinaus wird eine gute
25 Lagerstabilität der Zusammensetzungen erzielt.

Demgemäß wurde die Verwendung von anionischen Polymeren enthaltend Carboxylatgruppen, Sulfonatgruppen und/oder Sulfatgruppen als Antistatikum in Beschichtungsmittelzusammensetzungen gefunden, wobei die Polymere ausgewählt
30 werden aus der Gruppe bestehend aus

- a) Salzen der Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomere
- b) Salzen der Kondensate aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure und/oder Phenolsulfonsäure,

c) Ligninsulfonaten,

d) Salzen der Carboxymethylcellulose und

Mischungen aus a) und/oder b) und/oder c) und/oder d).

5 Einige der vorgenannten Klassen anionischer Polymere sind als Dispergiermittel für wässrige Dispersionsfarben bekannt und werden in diesen zur Dispergierung von Pigmenten und Füllstoffen eingesetzt. Die Eignung derartiger anionischer Polymere als Additive zur Verminderung der Staubanschmutzung und als Antistatikum in Beschichtungsmitteln war jedoch bisher völlig unbekannt und überraschend. Die
10 Dispergiermittelwirkung ist eine Wirkung im flüssigen Beschichtungsmittelsystem zwischen den zu dispergierenden Teilchen und dem flüssigen Medium, während eine antistatische Ausrüstung von Beschichtungen beziehungsweise eine Verminderung der Anschmutzung durch Staub eine Eigenschaft der fertigen, trockenen Beschichtung ist. Gerade die bekannte Affinität einiger der vorgenannten
15 anionischen Polymere zu partikulären Materialien wie Pigmenten und Füllstoffen lässt nicht erahnen, dass derartige anionische Polymere Beschichtungsmittel gegen eine Anschmutzung insbesondere durch Schmutzpartikel ausrüsten können.

Beschichtungsmittelzusammensetzungen

20 Die Zusammensetzungen, in denen die zuvor genannten anionischen Polymere verwendet werden können, sind thermisch, mit aktinischer Strahlung oder physikalisch härtbar. Vorzugsweise sind sie physikalisch härtbar. Besonders bevorzugt sind sie weder thermisch noch mit aktinischer Strahlung härtbar.

25 Die Zusammensetzungen werden üblicherweise bei der vorherrschenden Raumtemperatur (in der Regel unterhalb von 40 °C, vorzugsweise 18 bis 28 °C, bevorzugt 20 bis 25 °C) physikalisch gehärtet. Insbesondere erfolgt die Härtung durch Verdunstung der flüchtigen Bestandteile wie Wasser oder organischer
30 Lösemittel und/oder unter Koaleszenz von Bindemittelteilchen.

Der Begriff „thermische Härtung“ bedeutet die durch Hitze initiierte Vernetzung des Beschichtungsmittels. Als Hitze werden hierin Temperaturen ab 40 °C, insbesondere ab 60 °C angesehen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter „aktinischer Strahlung“ elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung, zu verstehen.

Bei den Zusammensetzungen kann es sich um Beschichtungsmittel handeln, die sowohl für den Außen- als auch für den Innenbereich geeignet sind. Vorzugsweise handelt es sich um Beschichtungsmittel für den Gebäudeinnenbereich (Innenbeschichtungsmittelzusammensetzungen). Entsprechende Lacke und Farben sind beispielsweise Wandfarben, Heizkörperlacke und Fußbodenlacke sowie Lacke für Fenster und Türen. Die Heizkörper-, Fenster-, Türen- und Fußbodenlacke werden im Folgenden allgemein als Lacke bezeichnet.

Die Wandfarben und Lacke sind üblicherweise pigmentiert. Ihr Festkörpergehalt beträgt vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Weiterhin kann die Zusammensetzung in Form transparenter oder semitransparenter Beschichtungen aufgetragen sein, wobei diese Beschichtungen keine oder sehr geringe Mengen an Pigmenten und Füllstoffen, vorzugsweise weder Pigmente noch Füllstoffe, enthalten. Solche Zusammensetzungen werden im Folgenden als Lasur bezeichnet. Sie weisen üblicherweise eine sehr geringe oder gar keine Deckfähigkeit auf. Der Festkörpergehalt der Lasuren liegt vorzugsweise in einem Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Zu den Lasuren gehören im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Imprägnierungsbeschichtungsmittel, die nachträglich auf geeignete Substrate, beispielsweise Wände aufgebracht werden.

Der Festkörpergehalt der Zusammensetzung und seiner Bestandteile wird nach DIN ISO 3251 mit einer Einwaage von 2,0 g bei einer Prüfdauer von 60 min bei einer Temperatur von 125 °C bestimmt.

Wandfarben werden üblicherweise in einer Nassschichtdicke von 50 bis 1000 μm , bevorzugt 100 bis 500 μm aufgetragen. Die Nassschichtdicke der Lacke beträgt vorzugsweise 20 bis 500 μm , bevorzugt 50 bis 300 μm . Lasuren weisen in der Regel Nassschichtdicken von 1 bis 500 μm , bevorzugt 10 bis 200 μm , auf.

5

Die Zusammensetzungen weisen vorzugsweise einen pH-Wert von 7 bis 12 auf. Der pH-Wert der Wandfarben beträgt bevorzugt 7,5 bis 12 und besonders bevorzugt 7,5 bis 10. In Lacken beträgt der pH-Wert bevorzugt 7 bis 10.

10 Die Viskosität der Zusammensetzungen ist bei 20 °C vorzugsweise auf einen Wert zwischen 1500 und 5000 mPa·s eingestellt (Rotationsviskosimeter Fa. Haake, Modell VT 550 mit Spindel E100 (d=16mm, l=35mm) Drehzahl 200 min^{-1} , Schergeschwindigkeit 20,21 s^{-1}).

15 Die Gewichtsanteile aller Bestandteile der Zusammensetzung summieren sich zu 100 Gew.-%.

Anionische Polymere (A)

20 Die anionischen Polymere, welche erfindungsgemäß als Antistatika eingesetzt werden, werden aus den oben genannten Gruppen a) bis d) sowie deren Mischungen ausgewählt. Vorzugsweise werden sie aus der Gruppe a) ausgewählt.

a) Salze der Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomere

25

Die in den Polymerisaten einpolymerisierten ethylenisch ungesättigten Monomere werden vorzugsweise gewählt aus der Gruppe der Carbonsäuregruppen enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomere, der Carbonsäureanhydridgruppen enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomere und/oder der Sulfonsäuregruppen enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomere, sowie gegebenenfalls aus weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren, die von den vorgenannten ethylenisch ungesättigten Monomeren verschieden sind. Soweit im Polymerisat Sulfatgruppen enthaltende Einheiten vorhanden sein sollen, können diese vorzugsweise durch Einpolymerisieren von

30

Vinylacetat, nachfolgender Hydrolyse zu Vinylalkoholeinheiten und anschließender Sulfatierung eingebracht werden. Nach erfolgter Polymerisation werden die Säuregruppen und/oder Carbonsäureanhydridgruppen im Polymer ganz oder teilweise versalzt.

5

Bei a) den Salzen der Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomere handelt es sich vorzugsweise um die Salze von Polymerisaten, die durch Polymerisation von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Styrensulfonsäure und/oder Vinylsulfonsäure sowie gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die einpolymerisierten, Säuregruppen enthaltenden Einheiten werden in üblicher Weise vollständig oder teilweise, vorzugsweise vollständig zu den entsprechenden Salzen neutralisiert. Die Anhydrideinheiten unterliegen zuvor einer Hydrolyse. Vinylsulfateinheiten können beispielsweise eingeführt werden, indem zunächst Vinylacetateinheiten in die Polymerisate eingeführt werden, diese zu Vinylalkoholeinheiten hydrolysiert und anschließend sulfatiert werden, beispielsweise mit Pyridin-SO₃. Vorzugsweise handelt es sich bei den Salzen der Polymerisate um die Natrium- oder Kaliumsalze der Polymerisate.

Besonders bevorzugt ist es, wenn im Mittel pro eingesetztem Monomer mindestens eine Ladung in das Polymerisat eingeführt wird. Beim Salz einer Polyacrylsäure ist dies der Fall, wenn im wesentlichen alle eingeführten COOH-Gruppen in Carboxylatgruppen überführt werden, da pro Acrylsäuremonomer genau eine Carboxylatgruppe als anionische Gruppe generiert wird und somit eine Ladung eingebracht wird. Pro Maleinsäureanhydridmonomer lassen sich sogar zwei, jeweils eine Ladung tragende Carboxylatgruppen in das Polymer einführen. Wird beispielsweise in einem molaren Verhältnis von 50:50 Maleinsäureanhydrid mit einem ladungsfreien Monomer wie beispielsweise Diisobutylene polymerisiert und werden anschließend alle aus dem Anhydrid stammenden COOH-Gruppen in Salze verwandelt, so entsteht ebenfalls ein Polymer mit im Mittel einer Ladung pro eingeführtem Monomer. Wird beispielsweise in einem molaren Verhältnis von 50:50 Maleinsäureanhydrid mit Acrylsäure oder Styrensulfonsäure polymerisiert und werden anschließend alle aus dem Anhydrid und der Acrylsäure stammenden COOH-Gruppen bzw. aus der Styrensulfonsäure stammenden Sulfonsäuregruppen in Salze verwandelt, so entsteht ein Polymer mit im Mittel 1,5 Ladungen pro

eingeführtem Monomer (2 Ladungen durch Maleinsäureanhydrid und jeweils eine Ladung durch Acrylsäure oder Styrensulfonsäure).

Ganz besonders bevorzugte Produkte sind die Salze, vorzugsweise die Natrium- oder Kaliumsalze der Homopolymere der Polyacrylsäure, der Polymethacrylsäure, der Polystyrensulfonsäure, der Polyvinylsulfonsäure, sowie der Copolymere aus Maleinsäureanhydrid mit einer oder mehreren Säuren gewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Styrensulfonsäure und/oder einem säuregruppenfreien Monomer gewählt aus der Gruppe vinylisch einfach ungesättigter Monomere, wie beispielsweise Diisobutylen. Ebenfalls besonders bevorzugt ist Polyvinylsulfat.

Typische und bevorzugte Ladungsdichten der Salze der Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomere a) liegen zwischen 3 und 12 meq/g, besonders bevorzugt 4 und 12 meq/g. Ist im Rahmen dieser Erfindung vom Begriff der „Ladungsdichte“ die Rede, so wird hierunter immer die Ladungsdichte des lösemittel- bzw. wasserfreien anionischen Polymers verstanden und nicht etwa beispielsweise die Ladungsdichte einer kommerziell erhältlichen Lösung der erfindungsgemäß verwendeten anionischen Polymers. Die Ladungsdichte lässt sich anhand der für die Polymerisatherstellung eingesetzten Monomeren und deren Gehalt an versalzten Säuregruppen rechnerisch ermitteln. So besitzt beispielsweise Acrylsäure ein Molekulargewicht von 94 g/mol und das Molekül trägt eine Säuregruppe, das heißt nach der vollständigen Versalzung enthält das Molekül eine Carboxylatgruppe und somit eine Ladung. Sind somit in 94 g Acrylsäure ein Mol an potentieller „Ladung“ enthalten (bei vollständiger Versalzung), so entspricht dies $1/94 (= 0,01064)$ mol an Ladungen pro 1 g an Acrylsäure, das heißt einer Ladungsdichte von 10,64 meq/g, unabhängig von der Molmasse des Polymerisats.

Beispiele für im Handel erhältliche geeignete Produkte a) sind die unter den Handelsnamen Sokalan®PA, Sokalan®CP und Relugan SE vertriebenen Produkte der Firma BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland), sowie Provichem 220P der Firma Proviron. Auch die Firma Aldrich bietet entsprechende Produkte zum Beispiel unter den Produktnummern 561215, 662631, 527483, 561967, 262447, 271969 und 674044 an.

b) Salze der Kondensate aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure und/oder Formaldehyd, Phenolsulfonsäure und Harnstoff

5 Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd b) sind unter den Handelsnamen Tamol NN von der Firma BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland) erhältlich. Kondensate aus Phenolsulfonsäure und Formaldehyd sowie Harnstoff sind beispielsweise unter den Handelsnamen Tamol PP oder Tamol DN 40 ebenfalls von der Firma BASF SE erhältlich.

10

Typische und bevorzugte Ladungsdichten der Kondensate b) liegen zwischen 3 und 8, vorzugsweise 3 und 5 meq/g.

c) Ligninsulfonate

15

Ligninsulfonate sind die Salze der Ligninsulfonsäure, die beim Sulfitaufschluss von Lignin bei der Herstellung von Zellulose entstehen. Bei Lignin handelt es sich um einen hochmolekularen aromatischen Stoff, der in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und zu Holz werden lässt. Lignin kann chemisch als höhermolekularer Abkömmling des Phenylpropan aufgefasset werden. Beim Aufschlussverfahren wird Lignin an den C₃-Seitenketten der Phenylpropan-Grundeinheiten sulfoniert. In Abhängigkeit von den beim Aufschlussverfahren eingesetzten Basen resultieren wasserlösliche Natrium-, Ammonium-, Calcium- oder Magnesiumsalze. Die Zahl der Sulfonsäuregruppen beträgt etwa 2 pro 5 bis 8 Phenylpropaneinheiten.

25

Typische und bevorzugte Ladungsdichten der Ligninsulfonate c) liegen zwischen 3 und 8, vorzugsweise 3 und 5 meq/g.

30

Im Vergleich zu den anderen hierin genannten anionischen Polymeren a), b) und d), die bevorzugt sind, erweisen sich die Ligninsulfonate c) im Hinblick auf die Farbtontreue der Beschichtungen als etwas unterlegen.

Ligninsulfonate sind im Handel von diversen Herstellern erhältlich, beispielsweise unter dem Handelsnamen REAX 88B.

d) Salze der Carboxymethylcellulose

5

Carboxymethylcellulosen (CMC) sind Celluloseether, nämlich Derivate der Cellulose, bei denen ein Teil der Hydroxygruppen als Ether mit einer Carboxymethylen-Gruppe (CH_2COOH) verknüpft sind. Die Salze der Carboxymethylcellulosen sind in der Regel gut wasserlöslich und ungiftig, so dass sie in der Europäischen Union sogar als Lebensmittelzusatzstoff E466 zugelassen sind.

10

Typische und bevorzugte Ladungsdichten der Salze der Carboxymethylcellulosen d) liegen zwischen 3 und 8, vorzugsweise 3 und 5 meq/g.

15

Beispiel für ein entsprechendes Handelsprodukt ist Finnfix® der Firma CP Kelco.

Wie der obigen Beschreibung entnehmbar ist, gilt für alle Salze der erfindungsgemäß einzusetzenden anionischen Polymere (A), dass deren Ladungsdichte vorzugsweise mindestens 3 meq/g beträgt.

20

Der Anteil der anionischen Polymere in den Beschichtungsmittelzusammensetzungen beträgt vorzugsweise 0,4 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 5 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmittelzusammensetzung. Enthalten die Zusammensetzungen weniger als 0,4 Gew.-% der anionischen Verbindungen, ist die staubabweisende Eigenschaft verringert. Bei Anteilen über 15 Gew.-% nehmen Abriebfestigkeit, Lagerbeständigkeit und Verarbeitbarkeit teilweise deutlich ab, teilweise ist auch die staubabweisende Wirkung weniger stark ausgeprägt.

25

30

Werden die anionischen Polymere in Lacken eingesetzt, so ist die eingesetzte Menge tendenziell höher als beispielsweise in Wandfarben. Daher hat es sich als günstig erwiesen in Lacken bis zu etwa 15 Gew.-% des anionischen Polymers, vorzugsweise bis zu 12 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 10 Gew.-%

einzusetzen. In den im Vergleich zu Lacken bindemittelärmeren Wandfarben, insbesondere Innenwandfarben liegen die bevorzugten Obergrenzen bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmittelzusammensetzung vorzugsweise niedriger, besonders bevorzugt bei 7 Gew.-%, noch bevorzugter bei 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 4 Gew.-%.

Die anionischen Polymere weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 1000000 g/mol auf. Bevorzugt sind anionische Verbindungen mit 2000 bis 1000000 g/mol, besonders bevorzugt von 2000 bis 200000 g/mol. Das zahlenmittlere Molekulargewicht wird mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) mit einem Dextranstandard ermittelt. Als Elutionsmittel dienen wässrige Natriumnitrat-Lösungen (0,5 M), welche mit 0,02 Gew.-% Natriumazid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, versetzt wurden.

Die anionischen Verbindungen sind vorzugsweise mit Wasser mischbar oder in Wasser löslich. Vorteilhafterweise werden die anionischen Polymere in einer wässrigen Lösung bereitgestellt. Der Anteil an anionischen Polymeren in diesen wässrigen Mischungen oder Lösungen beträgt vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%.

Weitere Bindemittel (B)

Die „weiteren Bindemittel“ (B) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die in der Zusammensetzung für die Filmbildung verantwortlich sind. Sie stellen entsprechend der hierin verwendeten Definition den nichtflüchtigen Anteil des Beschichtungsstoffes ohne Pigmente, Füllstoffe, die erfindungsgemäß als Antistatika einsetzbaren anionischen Polymere (A) und ohne Zusatzstoffe (Z) dar.

Die Beschichtungsmittelzusammensetzungen enthalten üblicherweise mindestens ein „weiteres Bindemittel“ (B). Vorzugsweise beträgt der Anteil an weiteren Bindemitteln 5 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Bevorzugt ist ein Anteil an weiteren Bindemitteln von 5 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt von 6 bis 70 Gew.-%. In Wandfarben und Lacken

beträgt der Anteil an weiteren Bindemitteln bevorzugt 1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 50 Gew.-%. Lasuren enthalten bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% an (B).

Als weiteres Bindemittel (B) kann die Zusammensetzung Alkydharze, Epoxidharze, Polyurethane, Vinylacetat/Ethylen-Copolymere, sowie Bindemittel auf Basis von Acrylaten, Styrol und/oder Vinylestern wie Styrolacrylaten oder Butylacrylaten enthalten.

Die Mindestfilmbildetemperatur der Bindemittel beträgt vorzugsweise 0 °C bis 40 °C, bevorzugt 0 °C bis 20 °C. Für Beschichtungen des Innenbereichs ist es besonders bevorzugt, wenn die Bindemittel eine Mindestfilmbildetemperatur von 0 °C bis 5 °C aufweisen. Die Mindestfilmbildetemperatur gibt die Temperatur an, oberhalb derer ein geschlossener Film gebildet wird. Darunter ist die Filmbildung in aller Regel gestört oder unvollständig. Die Bestimmung erfolgt nach DIN 53787: 1974-02 (vgl. Römpf Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart / New York 1998, ISBN 3-13-776001-1, Stichwort „Mindestfilmbildetemperatur“).

In Wandfarben werden vorzugsweise Vinylacetat/Ethylen-Copolymere, Styrolacrylate, Butylacrylate oder Mischungen dieser Polymere eingesetzt. Lacke enthalten vorzugsweise Polyurethane, Acrylate, Alkydharze oder Epoxidharze sowie deren Mischungen. Die Lasuren können die für Wandfarben und Lacke genannten Bindemittel enthalten.

Füllstoffe (F)

Die Zusammensetzung kann Füllstoffe enthalten. Die Füllstoffe können anorganisch oder organisch sein. Als organischer Füllstoff kann beispielsweise Holzmehl eingesetzt werden. Bevorzugt sind jedoch anorganische Füllstoffe, die beispielsweise gewählt sein können aus der Gruppe der Carbonat-Füllstoffe, Oxid-Füllstoffe und Silikat-Füllstoffe. Beispiele sind Calciumcarbonate, Siliciumverbindungen wie Siliciumdioxid oder Aluminium- oder Magnesium-Aluminium-Silikate, Titandioxid, Aluminiumoxid oder Aluminiumoxidhydrat, Kaoline, Kreide, Talkum und Kieselgur. Es können auch Mischungen der Füllstoffe eingesetzt werden. Der Anteil an Füllstoffen

beträgt vorzugsweise 0 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Lasuren enthalten vorzugsweise maximal 5 Gew.-%, bevorzugt maximal 2 Gew.-%
5 und ganz besonders bevorzugt maximal 1 Gew.-% Füllstoffe. Insbesondere enthalten Lasuren keine Füllstoffe.

Handelt es sich bei der Zusammensetzung um eine Wandfarbe, beträgt der Füllstoff-Anteil bevorzugt 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%.

10

In Lacken liegt der Anteil an Füllstoffen bevorzugt im Bereich von 0 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 35 Gew.-%.

Pigmente (P)

15

Die Zusammensetzung kann weiterhin Pigmente enthalten. Ihr Anteil in der Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. In Wandfarben liegt der Pigmentanteil bevorzugt im Bereich von 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 4
20 bis 25 Gew.-%. In Lacken ist ein Pigmentanteil von 10 bis 60 Gew.-% bevorzugt. Der Pigmentanteil in Lasuren beträgt bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%. Lasuren enthalten besonders bevorzugt lediglich transparente Pigmente oder gar keine Pigmente, ganz besonders bevorzugt gar keine Pigmente.

25

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

30

Vorzugsweise wird das Pigment aus der Gruppe bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden, transparenten, korrosionshemmenden, fluoreszierenden und phosphoreszierenden Pigmenten ausgewählt. Bevorzugte Pigmente für Wandfarben und Lacke sind farbgebende Pigmente, und für Lasuren transparente Pigmente.

Wasser

Die Zusammensetzungen können Wasser enthalten. Vorzugsweise sind 8 bis 60
5 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% Wasser enthalten.

Organische Lösemittel (L)

Weiterhin können die Zusammensetzungen organische Lösemittel enthalten.
10 Vorzugsweise ist der Anteil an organischen Lösemitteln in den Wandfarben kleiner
als 5 Gew.-%, bevorzugt geringer als 2 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger
als 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Wandfarben. In einer
besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Wandfarben keine
organischen Lösemittel.

15

Als organische Lösemittel sind beispielsweise Trimethylpentan, Propylenglykol oder
Dipropylenglykolbutylether in Wandfarben enthalten.

Der Anteil an organischen Lösemitteln in Lacken beträgt vorzugsweise 0 bis 30
20 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das
Gesamtgewicht der Lacke. Geeignete organische Lösemittel sind beispielsweise
Testbenzin, Ester wie Butylacetat oder Butyldiglykolacetat oder Ether wie Glykolether
oder Methylethylketon.

25 Lasuren enthalten Lösemittel in einem Anteil von 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 0
bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lasuren. Geeignet sind
die für Wandfarben und Lacke genannten Lösemittel.

Zusatzstoffe (Z)

30

Die Zusammensetzung kann Zusatzstoffe wie Konservierungsmittel,
Verdickungsmittel, Dispergiermittel und Entschäumer enthalten.

Geeignete Konservierungsmittel sind beispielsweise Isothiazolinon-Zubereitungen wie 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on oder 1,2-Benzisothiazolin-3H-on. Eine geeignete wässrige Zubereitung wird beispielsweise unter der Bezeichnung Acticide MBS der Firma Thor GmbH, Speyer, angeboten. Vorzugsweise beträgt der Anteil an
5 Konservierungsmittel 0 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Geeignete Verdickungsmittel sind die dem Fachmann für Lacke und Farben geläufigen Verdickungsmittel. Beispielsweise seien Celluloseether, Bentonit,
10 Polysaccharide, pyrogene Kieselsäuren oder Schichtsilikate genannt. Der bevorzugte Anteil beträgt 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Als Dispergiermittel kommen die dem Fachmann bekannten Dispergiermittel für
15 Lacke und Farben in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Anteil 0 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Geeignete Entschäumer sind beispielsweise Poly(organo)siloxane, Siliconöle oder
20 Mineralöle. Vorzugsweise beträgt der Entschäumer-Anteil 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Sollte ein Zusatzstoff (Z) wie beispielsweise ein Verdicker oder ein Dispergiermittel chemisch unter eine der obigen Definitionen der Antistatika (A) (a), (b), (c) oder (d)
25 fallen, so wird er in der vorliegenden Erfindung gewichtsprozentual ausschließlich den Antistatika (A) zu gerechnet.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung

30

Die erfindungsgemäß zu verwendenden anionischen Polymere sind insbesondere dazu geeignet, als Antistatikum in Beschichtungsmitteln für den Gebäudeinnenbereich (Innenbeschichtungsmittelzusammensetzungen) eingesetzt zu werden. Darüber hinaus können sie auch in Beschichtungsmitteln eingesetzt werden,

die für den Gebäudeaußenbereich verwendet werden können. Vorzugsweise werden die Zusammensetzungen als Wandfarben, insbesondere Innenwandfarben, Lacke, insbesondere für Fenster, Türen, Heizkörper oder Fußböden, oder Lasuren, jeweils vorzugsweise für den Innenbereich, verwendet.

5

Die Lasuren haben den besonderen Vorteil, dass sie auf bereits gestrichenen oder lackierten Substraten nachträglich aufgebracht werden können, um ergänzend eine staubabweisende Beschichtung bereitzustellen.

10

Die Zusammensetzungen, in denen die Antistatika eingesetzt werden, sind geeignet, Substrate, welche im Gebäudeaußen- oder -innenbereich, vorzugsweise im Innenbereich, angebracht bzw. installiert werden oder sind, zu beschichten. Die Substrate bestehen üblicherweise aus Metall, Beton, Gips, Mörtel, Baugips, Holz oder Holzfasern, Kunststoffen, Papier, Gipskarton. Geeignete Substrate werden

15

beispielsweise als Wände oder Decken, Heizungen, Fußböden, Fensterrahmen, Türen und Türzargen oder Tapeten verwendet bzw. eingesetzt. Die Wände oder Decken können beispielsweise aus Beton, Holz oder Gipskarton bestehen, verputzt sein und/oder Tapeten aufweisen. Die Zusammensetzungen können auf bereits im

20

oder am Gebäude angebrachte bzw. installierte Substrate aufgetragen werden. Ebenfalls ist es möglich, die Substrate wie beispielsweise Tapeten, Gipskartonplatten, Türen oder Fenster zunächst zu beschichten und anschließend im oder am Gebäude anzubringen bzw. zu installieren.

25

Die Zusammensetzungen werden durch alle üblichen und bekannten, für die jeweiligen Beschichtungsstoffe geeigneten Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen appliziert und anschließend getrocknet. Vorzugsweise wird gespritzt, gesprüht oder gestrichen. Üblicherweise wird bei Raumtemperatur, insbesondere physikalisch, gehärtet.

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

Beispiele

5 Antistatische Eigenschaften

Es wurden Innenbeschichtungsmittelzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 10 hergestellt, wobei als anionisches Polymer Sokalan PA 20 (Polyacrylsäure, Natriumsalz; $M_n = 2500$ g/mol, 45 gew.-%ig in Wasser) eingesetzt wird.

Rezeptbeispiele von Innenwandfarben mit und ohne Antistatikum					
	Angaben in Gew.-Teilen				
Komponente	Beispiel 1 (Vergl.)	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Wasser	34	34	34	34	34
Dispergiermittel (35 %ig in Wasser)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Celluloseetherverdicker	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Polyurethanverdicker	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Konservierungsmittel Isothiazolinon-Zubereitung	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Entschäumer (Siloxanologomere)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Polymerdispersion (Vinylacetat/Ethylen)	16	16	16	16	16
Pigment (Titandioxid Rutil)	15	15	15	15	15
Füllstoff CaCO ₃ gefällt	8	8	8	8	8
Füllstoff Aluminiumsilikat	15	15	15	15	15
Füllstoff Talkum	4	4	4	4	4
Füllstoff Calcit (CaCO ₃)	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
Sokalan PA 20 (45 %ige Lösung von Polyacrylsäure, Na-Salz in Wasser)	0	1	3	5	7
Gesamt	100	101	103	105	107
Eigenschaften					
Staubanziehung -dL	5,0	2,5	2,0	2,0	3,5
Oberflächenwiderstand in Ω/sq , rel. Luftfeuchtigkeit: 50 %	$2,5 \times 10^{11}$	$1,60 \times 10^{10}$	$5,40 \times 10^9$	$1,20 \times 10^9$	$2,70 \times 10^8$
Nassabrieb in μm	5	7	9	11	17
Verarbeitung	5	5	5	4	3

10

Die Zusammensetzungen, die mit Sokalan PA 20 versetzt wurden, zeigen eine deutlich verringerte Staubanziehung. Ebenso ist der Oberflächenwiderstand der Zusammensetzung enthaltend das anionische Polymer geringer als in der

Zusammensetzung ohne das anionische Polymer. Demzufolge wird die antistatische, staubabweisende Eigenschaft durch die Zugabe des anionischen Polymers verbessert. Überraschend ist hierbei, dass die Zugabe einer mittleren Menge (3 Gewichtsteile Sokalan PA 20) bezüglich der Staubanziehung optimal ist, während die
 5 Zugabe größerer Menge den Oberflächenwiderstand zwar weiter herabsetzt, aber keine Verbesserung bezüglich der Staubanziehung verspricht, sondern die Wirkung sogar etwas geringer ausfällt.

Rezeptbeispiele von Innenwandfarben mit und ohne Antistatikum					
Komponente	Angaben in Gew.-Teilen				
	Beispiel 6 (Vergl.)	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
Wasser	31,9	31,9	31,9	31,9	31,9
Dispergiermittel (35 %ig in Wasser)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Celluloseetherverdicker	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Konservierungsmittel Isothiazolinon-Zubereitung	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Entschäumer (Siloxanologomere)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Polymerdispersion (Vinylacetat/Ethylen)	10	10	10	10	10
Pigment (Titandioxid Rutil)	5	5	5	5	5
Füllstoff CaCO ₃ gefällt	6	6	6	6	6
Füllstoff Talkum	6	6	6	6	6
Füllstoff Calcit (CaCO ₃)	40	40	40	40	40
Sokalan PA 20	0	1	3	5	7
Gesamt	100	101	103	105	107
Eigenschaften					
Staubanziehung -dL	3,0	2,0	1,5	1,0	1,5
Oberflächenwiderstand in Ω/sq, rel. Luftfeuchtigkeit: 50 %	3,90x10 ¹¹	1,60x10 ¹⁰	1,70x10 ⁹	2,90x10 ⁸	1,30x10 ⁸
Nassabrieb in µm	45	55	70	90	124
Verarbeitung	5	5	5	4	4

10 Analog zu den oben vorgestellten Beispielen 2 bis 5 weisen auch die Beispiele 7 bis 10 mit einer anderen Beschichtungsmittelzusammensetzung eine verbesserte antistatische, staubabweisende Eigenschaft auf. Überraschend ist auch hierbei, dass die Zugabe einer mittleren Menge (5 Gewichtsteile Sokalan PA 20) bezüglich der Staubanziehung optimal ist, während die Zugabe einer größeren Menge den
 15 Oberflächenwiderstand zwar weiter herabsetzt, aber keine Verbesserung bezüglich der Staubanziehung verspricht, diese sogar etwas geringer ausfällt.

Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei anstelle der 5 Gewichtsteile Sokalan PA 20 andere anionische Polymere enthaltende Handelsprodukte in einer Menge von jeweils 5 Gewichtsteilen eingesetzt wurden. Soweit die Handelsprodukte Lösungen der anionischen Polymere darstellen, wurde dies einschließlich der Konzentration der Lösung in der Tabelle angegeben. Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle entnehmbar.

Antistatikum	Oberflächenwiderstand in (Ω /sq) bei einer rel. Luftfeuchtigkeit von 50 %	-dL	M_n (g/mol)	anionische Ladungsdichte (meq/g anionisches Polymer)
Ohne Antistatikum (= Beispiel 1; Vergleich)	$2,5 \times 10^{11}$	5,0	keine Angabe möglich, da kein Zusatz eines anionischen Polymers	
Sokalan PA 20 Polyacrylsäure, Na-Salz (45 %ige Lösung) (=Beispiel 4)	$1,20 \times 10^9$	2,0	2500	10,64
Sokalan CP5 Poly(Maleinsäure-co-Acrylsäure) (50 Gew.-% zu 50 Gew.-%), Na-Salz (40 %ige Lösung in Wasser)	$1,60 \times 10^9$	2,0	70000	11,57
Aldrich 674044 Polymethacrylsäure, Na-Salz (40 %ige Lösung in Wasser)	$8,30 \times 10^8$	1,0	5000	9,26
Provimchem 220P Polyvinylsulfonsäure, Na-Salz (35 %ige Lösung in Wasser)	$1,70 \times 10^{10}$	1,5	2500	7,69
Aldrich 262447 Polystyrensulfonsäure, Na-Salz (20 %ige Lösung in Wasser)	$7,00 \times 10^9$	1,0	1000000	4,85
Finnfix 5 Carboxymethylcellulose, Na-Salz (verdünnt zu einer 20%ig Lösung in Wasser)	$6,60 \times 10^{10}$	1,5	30000	4,13
Tamol NN 4501 Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, Na-Salz (45 %ige Lösung in Wasser)	$2,00 \times 10^9$	1,0	n.E	4,13
Tamol DN 40 liquid Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Harnstoff-Kondensat, Na-Salz (37,5 %ige Lösung in Wasser)	$3,70 \times 10^{10}$	1,0	n.E.	3,76
REAX 88B Ligninsulfonat (verdünnt zu einer 20%ig Lösung in Wasser)	$1,30 \times 10^{11}$	1,5	n.E.	3,15

Staubtest

Der Staubtest wird in Anlehnung an den Test aus WO 01/12713 A durchgeführt.

Um die Staubanlagerung im Laborversuch zu untersuchen, werden zunächst die Probenkörper beschichtet. Anschließend werden die beschichteten Platten einer Atmosphäre mit aufgewirbeltem Staub ausgesetzt. Dazu wird ein 2-L-Becherglas mit einem 80 mm langen Magnetrührstab mit dreieckigem Querschnitt mit Staub (Kohlenstaub/20 g Aktivkohle, Riedel-de Haen, Seelze, Deutschland, Artikel Nr. 18003) ca. 1 cm hoch gefüllt. Mit Hilfe eines Magnetrührers wird der Staub aufgewirbelt und der Probekörper bei laufendem Rührer für 14 s dieser Staubatmosphäre ausgesetzt. Je nach verwendetem Probekörper setzt sich mehr oder weniger Staub auf den Probekörpern ab. Der Staub wird durch Aufsprühen eines klaren Mattlacks fixiert. Die Beurteilung der Staubanlagerungen (Staubfiguren) wird mittels einer spektrophotometrischen Analyse durchgeführt. Zur spektrophotometrischen Analyse wird ein horizontales Spektrophotometer (CM-3600 der Firma Minolta) eingesetzt.

Der ermittelte Wert $-dL$ ergibt sich aus der Formel:

$-dL = L^*(\text{Probekörper nach Aussetzung in der Staubatmosphäre und Fixieren mit Mattlack}) - L^*(\text{Probekörper ohne Staubbbehandlung mit Mattlackbehandlung})$

Der Wert L^* gibt die Helligkeit zwischen 0 und 100 an, ein Wert von 100 entspricht der maximalen Helligkeit. Die Helligkeit L^* wird nach der kolorimetrischen Norm (CIE1964: L^*C^*h) definiert. Dieser wird ermittelt nach DIN 6167 bei einem Winkel von 10° und Normallicht D65 (gemäß ISO 3664: Strahlungsverteilung mit einer Farbtemperatur von 6504 K). Die leichte Vergilbung oder Verringerung von L^* durch Auftragen des Mattlacks kann vernachlässigt werden.

Bestimmung des Oberflächenwiderstands

Die Farbdispersionen wurden mit einer Rakel bei einer Nassschichtdicke von $300 \mu\text{m}$ auf Kunststofffolien aufgetragen (Leneta Folie, Fa. Leneta, Mahwah, NJ, 07430 USA). Die Trocknung erfolgte bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % für mindestens 24 Stunden.

Die Oberflächenleitfähigkeitswerte SR [Ohm/square] wurden mit einer Schutzringelektrode mit 5 mm Messspalt und 20 cm^2 Messfläche gemessen in

Analogie zu der Norm DIN 53482 bei einer Spannung von 500 V und 22 °C und bei einer kontrollierten relativen Luftfeuchtigkeit (RH). Vor der Messung wurden die Proben mindestens für 5 Tage bei der für die Messung gewählten Luftfeuchtigkeit vorgelagert.

5

Nassabrieb

Der Nassabrieb wurde nach DIN EN 13300 ermittelt. Dazu wurde das Beschichtungsmaterial mit einer Rakel in einer Nass-Schichtstärke von 300 µm auf eine PVC-Folie (Leneta Folie, Fa. Leneta, Mahwah, NJ, 07430 USA) aufgezogen und im Klimaraum 28 Tage bei 20°C und 50% relativer Feuchtigkeit getrocknet. Anschließend werden die Proben zugeschnitten und das Bruttogewicht mit einer Analysenwaage ermittelt. Zur Bestimmung des Nassabriebs werden die Proben in einem speziellen Scheuergerätgerät der Fa. Erichsen unter Verwendung eines Scheuervlieses S-UFN 158 x 224 mm der Fa. 3M Scotch-Brite insgesamt 200 Scheuerbewegungen unter gleichzeitiger Einwirkung einer 0,25%-igen wässrigen tensidischen Lösung (Tensid Marlon A 350 der Fa. Sasol Germany GmbH) ausgesetzt. Anschließend werden die Proben abgewaschen und im Trockenschrank bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und das Nettogewicht ermittelt. Aus dem Gewichtsverlust wird anschließend der Nassabriebswert in µm bezogen auf die Trockenschichtdicke ermittelt.

20

Verarbeitung

Die Verarbeitung gibt die visuelle Beurteilung der Verarbeitung in einer Skala von 0 = schlecht bis 5 = sehr gut an. Hierbei werden Eigenschaften wie die Verarbeitbarkeit, der Verlauf und die Spritzneigung beurteilt.

25

Patentansprüche

1. Verwendung von anionischen Polymeren enthaltend Carboxylatgruppen,
5 Sulfonatgruppen und/oder Sulfatgruppen, wobei die anionischen Polymere ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus
 - a) Salzen der Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomere
 - b) Salzen der Kondensate aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure und/oder Formaldehyd, Phenolsulfonsäure und Harnstoff,
 - 10 c) Ligninsulfonaten,
 - d) Salzen der Carboxymethylcellulose und
 - e) Mischungen aus a) und/oder b) und/oder c) und/oder d),als Antistatikum in Beschichtungsmittelzusammensetzungen.
- 15 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Polymere in einem Anteil von 0,4 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmittelzusammensetzung, in der Beschichtungsmittelzusammensetzung verwendet werden.
- 20 3. Verwendung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Polymere in einem Anteil von 0,5 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungsmittelzusammensetzung, in der Beschichtungsmittelzusammensetzung verwendet werden.
- 25 4. Verwendung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmittelzusammensetzungen physikalisch härtbar sind.
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Antistatika in den Beschichtungsmittelzusammensetzungen
30 ausschließlich a) Salze der Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomere verwendet werden.
6. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze der Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomere durch Polymerisation von

Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Styrensulfonsäure und/oder Vinylsulfonsäure sowie gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren, im Falle der Verwendung von Maleinsäureanhydrid nachfolgender Hydrolyse, und anschließender Neutralisation der Säuregruppen erhalten werden.

5

7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei a) den Salzen der Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomere um Natrium- oder Kaliumsalze der Homopolymere der Polyacrylsäure, der Polymethacrylsäure, der Polystyrensulfonsäure, der Polyvinylsulfonsäure oder des Polyvinylsulfats handelt, oder um die Natrium- oder Kaliumsalze der Copolymere aus Maleinsäureanhydrid mit einer oder mehreren Säuren gewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Styrensulfonsäure und/oder einem säuregruppenfreien Monomer gewählt aus der Gruppe vinylisch einfach ungesättigter Monomere.

10

15

8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die a) Salze der Polymerisate ethylenisch ungesättigter Monomere eine Ladungsdichte von 3 bis 12,5 meq/g aufweisen.

20

9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Antistatika in den Beschichtungsmittelzusammensetzungen ausschließlich b) Salze der Kondensate aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure und/oder Formaldehyd, Phenolsulfonsäure und Harnstoff verwendet werden.

25

10. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die b) Salze der Kondensate aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure und/oder Formaldehyd, Phenolsulfonsäure und Harnstoff eine Ladungsdichte von 3 bis 8 meq/g aufweisen.

30

11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Antistatika in den Beschichtungsmittelzusammensetzungen ausschließlich c) Ligninsulfonate verwendet werden.

35

12. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die c) Ligninsulfonate eine Ladungsdichte von 3 bis 8 meq/g aufweisen.
- 5 13. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Antistatika in den Beschichtungsmittelzusammensetzungen ausschließlich d) Carboxymethylcellulose verwendet wird.
- 10 14. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die d) Carboxymethylcellulose eine Ladungsdichte von 3 bis 8 meq/g aufweist.
- 15 15. Verwendung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weitere Bindemittel enthält, die ausgewählt werden aus Alkydharzen, Epoxidharzen, Polyurethanen, Vinylacetat/Ethylen-Copolymeren, Wassergläsern sowie Bindemitteln auf Basis von Acrylaten, Styrol und/oder Vinylestern.
- 20 16. Verwendung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Calciumcarbonate, Siliciumverbindungen, Aluminiumoxid oder -oxidhydrat, Titandioxid, Kaoline, Kreide, Talkum, Kieselgur und/oder Holzmehl als Füllstoffe enthalten.
- 25 17. Verwendung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Pigmente enthält.
18. Verwendung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Wasser enthält.
- 30 19. Verwendung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens einen Zusatzstoff, der aus Konservierungsmitteln, Verdickungsmitteln, Dispergiermitteln und Entschäumern ausgewählt ist, enthält.

20. Verwendung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung als Wandfarbe, Heizkörperlack, Fußbodenlack, Fensterlack, Türlack oder Lasur verwendet wird.
- 5 21. Verwendung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung auf Substraten aus Metall, Beton, Gips, Mörtel, Baugips, Holz oder Holzfasern, Kunststoffen, Papier oder Gipskarton aufgebracht wird.
- 10 22. Verwendung gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate Wände oder Decken, Heizungen, Fußböden, Fensterrahmen, Türen und Türzargen oder Tapeten sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/074964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D5/00 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)
C09D
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 practicable, 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	WO 2012/041507 A1 (HERAEUS PRECIOUS METALS GMBH [DE]; ISHIKAWA AKIO [JP]; MERKER UDO [DE]) 5 April 2012 (2012-04-05) page 4, line 4 - page 6, line 9 page 15, line 21 - page 17, line 9 page 20, line 17 - page 22, line 21 abstract; claims 1, 10-14, 19-21; figures 1, 2; examples 6, 7	1-22
X	DE 10 2009 012660 A1 (STRACK H C CLEVIOS GMBH [DE]) 16 September 2010 (2010-09-16) paragraph [0006] - paragraph [0008] paragraph [0028] - paragraph [0035] paragraph [0041] - paragraph [0048] paragraph [0059] - paragraph [0062] abstract; claims 1, 5-7, 10-13; examples 1, 2	1-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 February 2014	Date of mailing of the international search report 27/02/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Glomm, Bernhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/074964

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 2003/168642 A1 (SHANNON CHRISTOPHER [US] SHANNON CHRISTOPHER [US] ET AL) 11 September 2003 (2003-09-11) paragraph [0005] - paragraph [0019] paragraph [0022] - paragraph [0024] paragraph [0032] - paragraph [0035] paragraph [0042] - paragraph [0043] abstract; claims 1-7, 9-12; example 5; tables I - VI</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-22
X	<p>US 2007/096066 A1 (YOSHIDA KAZUYOSHI [JP] ET AL) 3 May 2007 (2007-05-03) paragraph [0068] - paragraph [0078] paragraph [0092] - paragraph [0101] paragraph [0173] - paragraph [0186] paragraph [0222] - paragraph [0248] abstract; claims 1, 3-9, 13-19, 23-28, 54-63; figure 1; examples 1-31; tables 1-7</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/074964

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2012041507	A1	05-04-2012	CN 103154132 A DE 102010047086 A1 EP 2622018 A1 JP 2013546164 A KR 20130113464 A TW 201229159 A US 2013295389 A1 WO 2012041507 A1	12-06-2013 05-04-2012 07-08-2013 26-12-2013 15-10-2013 16-07-2012 07-11-2013 05-04-2012

DE 102009012660	A1	16-09-2010	CN 102428132 A DE 102009012660 A1 EP 2406309 A2 JP 2012520354 A KR 20120009448 A TW 201038643 A US 2012097897 A1 WO 2010102751 A2	25-04-2012 16-09-2010 18-01-2012 06-09-2012 31-01-2012 01-11-2010 26-04-2012 16-09-2010

US 2003168642	A1	11-09-2003	AU 2003217989 A1 CA 2478601 A1 CN 1649955 A EP 1487916 A1 MX PA04008679 A US 2003168642 A1 US 2006035030 A1 WO 03076512 A1	22-09-2003 18-09-2003 03-08-2005 22-12-2004 06-12-2004 11-09-2003 16-02-2006 18-09-2003

US 2007096066	A1	03-05-2007	NONE	

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

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09D

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	WO 2012/041507 A1 (HERAEUS PRECIOUS METALS GMBH [DE]; ISHIKAWA AKIO [JP]; MERKER UDO [DE]) 5. April 2012 (2012-04-05) Seite 4, Zeile 4 - Seite 6, Zeile 9 Seite 15, Zeile 21 - Seite 17, Zeile 9 Seite 20, Zeile 17 - Seite 22, Zeile 21 Zusammenfassung; Ansprüche 1, 10-14, 19-21; Abbildungen 1, 2; Beispiele 6, 7 -----	1-22
X	DE 10 2009 012660 A1 (STRACK H C CLEVIOS GMBH [DE]) 16. September 2010 (2010-09-16) Absatz [0006] - Absatz [0008] Absatz [0028] - Absatz [0035] Absatz [0041] - Absatz [0048] Absatz [0059] - Absatz [0062] Zusammenfassung; Ansprüche 1, 5-7, 10-13; Beispiele 1, 2 ----- -/--	1-22

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

20. Februar 2014

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/02/2014

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, Bernhard

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 2003/168642 A1 (SHANNON CHRISTOPHER [US] SHANNON CHRISTOPHER [US] ET AL) 11. September 2003 (2003-09-11) Absatz [0005] - Absatz [0019] Absatz [0022] - Absatz [0024] Absatz [0032] - Absatz [0035] Absatz [0042] - Absatz [0043] Zusammenfassung; Ansprüche 1-7, 9-12; Beispiel 5; Tabellen I - VI</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-22
X	<p>US 2007/096066 A1 (YOSHIDA KAZUYOSHI [JP] ET AL) 3. Mai 2007 (2007-05-03) Absatz [0068] - Absatz [0078] Absatz [0092] - Absatz [0101] Absatz [0173] - Absatz [0186] Absatz [0222] - Absatz [0248] Zusammenfassung; Ansprüche 1, 3-9, 13-19, 23-28, 54-63; Abbildung 1; Beispiele 1-31; Tabellen 1-7</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/074964

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012041507 A1	05-04-2012	CN 103154132 A	12-06-2013
		DE 102010047086 A1	05-04-2012
		EP 2622018 A1	07-08-2013
		JP 2013546164 A	26-12-2013
		KR 20130113464 A	15-10-2013
		TW 201229159 A	16-07-2012
		US 2013295389 A1	07-11-2013
		WO 2012041507 A1	05-04-2012

DE 102009012660 A1	16-09-2010	CN 102428132 A	25-04-2012
		DE 102009012660 A1	16-09-2010
		EP 2406309 A2	18-01-2012
		JP 2012520354 A	06-09-2012
		KR 20120009448 A	31-01-2012
		TW 201038643 A	01-11-2010
		US 2012097897 A1	26-04-2012
		WO 2010102751 A2	16-09-2010

US 2003168642 A1	11-09-2003	AU 2003217989 A1	22-09-2003
		CA 2478601 A1	18-09-2003
		CN 1649955 A	03-08-2005
		EP 1487916 A1	22-12-2004
		MX PA04008679 A	06-12-2004
		US 2003168642 A1	11-09-2003
		US 2006035030 A1	16-02-2006
		WO 03076512 A1	18-09-2003

US 2007096066 A1	03-05-2007	KEINE	
