

(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
14. August 2014 (14.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/122276 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C09D 7/00 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2014/052460
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
7. Februar 2014 (07.02.2014)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
61/761,763 7. Februar 2013 (07.02.2013) US
13154443.9 7. Februar 2013 (07.02.2013) EP
- (71) **Anmelder:** **BASF COATINGS GMBH** [DE/DE];
Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) **Erfinder:** **ANDERSEN, Audree**; Konermannweg 13,
48159 Münster (DE). **CORTEN, Cathrin**; Gertrudenstr.
44, 48149 Münster (DE). **SAEDLER, Markus**; In der
Weede 54, 48163 Münster (DE). **RAKA, Fatmir**;
Bentelerstr. 15, 48149 Münster (DE). **FÖLLING,**
Frederik; Amelsbürener Str. 18, 48165 Münster (DE).
FREITAG, Nicole; Deermannstraße 9, 48163 Münster
(DE). **BOSHE-PLOIS, Stefanie**; Schützenstr. 61b, 48607
Ochtrup (DE). **STEFFENS, Alexandra**; Carl-Neuendorff-
Weg 78, 48161 Münster (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:** ALPHA,OMEGA-HYDROXYL-FUNCTIONALISED OLIGOESTER AS AN ADHESION PROMOTER IN
SOLVENT-BASED FILLERS

(54) **Bezeichnung :** ALPHA,OMEGA-HYDROXYFUNKTIONALISIRTER OLIGOESTER ALS HAFTUNGSVERMITTLER IN
LÖSEMITTELBASIERTEN FÜLLERN

(57) **Abstract:** The invention relates to a solvent-based filler containing at least one alpha,omega-hydroxyl-functionalised oligoester with a hydroxyl number of 30 to 160 mg KOH/g, a theoretical carbon-carbon double bond content of 1 to 3 mmol/g, a number-average molecular weight of 1000 to 3000 g/mol and a weight-average molecular weight of 2800 to 10000 g/mol, wherein the sum of the weight-percentages of all the alpha,omega-hydroxyl-functionalised oligoesters is 0.5 to 10 wt.% based on the total amount of solvent-based filler. The invention further relates to a multilayer coating and to a process for producing a multilayer coating. The invention also relates to the use of the above-designated alpha,omega-hydroxyl-functionalised oligoester in solvent-based fillers to improve adhesion.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft einen lösemittelbasierten Füller, der mindestens einen alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester enthält, welcher eine OH-Zahl von 30 bis 160 mg KOH/g, einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 3 mmol/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 3000 g/mol und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2800 bis 10000 g/mol besitzt und wobei zudem die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers beträgt. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine Mehrschichtlackierung sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung. Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung des oben bezeichneten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters in lösemittelbasierten Füllern zur Haftungsverbesserung.



WO 2014/122276 A1

alpha,omega-hydroxyfunktionalisierter Oligoester als Haftungsvermittler in lösemittelbasierten Füllern

Die Erfindung betrifft einen lösemittelbasierten Füller. Sie betrifft weiterhin ein
5 Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung auf einem Substrat sowie
eine Mehrschichtlackierung auf einem Substrat. Schließlich betrifft die vorliegende
Erfindung die Verwendung eines alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters
zur Haftungsverbesserung in einem lösemittelbasierten Füller.

10 An den Lackaufbau von Nutzfahrzeugen werden hohe Anforderungen gestellt. Ein
typischer Aufbau ist dergestalt, dass auf einem gegebenenfalls mit einer
Elektrotauchlackierung beschichteten Metallsubstrat eine Füllerschicht und eine
Decklackschicht aufgebracht werden. Üblicherweise vereint die Decklackschicht die
Funktionen eines Basis- und eines Klarlacks miteinander. Dementsprechend enthält
15 ein Decklack beispielsweise Pigmente und bedingt somit im Wesentlichen den
farblichen Gesamteindruck der Lackierung. Weiterhin besitzt er auch typische, für
einen Klarlack charakteristische Eigenschaften wie zum Beispiel eine entsprechende
Kratzfestigkeit.

20 Üblicherweise handelt es sich sowohl bei dem Füller als auch bei dem Decklack um
lösemittelbasierte Systeme. Die Lackierung von Nutzfahrzeugen erfolgt vielfach nicht
automatisch. Das heißt die entsprechenden Beschichtungsstoffe werden von Hand
also beispielsweise mittels Spritzapplikation aufgetragen. In solchen Fällen werden
vornehmlich Zweikomponenten-Lacksysteme verwendet, die eine Härtung bei
25 moderaten Temperaturen erlauben. Ein nach wie vor großes Problem bei einer
hieraus resultierenden Lackierung stellt die Haftung zwischen Füller- und
Decklackschicht dar.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, die Haftung zwischen
30 der Füllerschicht und den an diese angrenzenden Schichten zu verbessern.
Insbesondere bestand die Aufgabe darin, die Haftung zwischen der Füller- und der
Decklackschicht zu verbessern. Dies soll durch den Einsatz von Haftungsvermittlern
im Füller erreicht werden.

Die Haftung zwischen Füller- und Decklackschicht soll auch nach einer Belastung des Substrats zum Beispiel nach Bewitterung erhalten bleiben. Darüber hinaus soll der den Haftungsvermittler enthaltende Füller eine hervorragende Lagerstabilität aufweisen. Darunter ist insbesondere zu verstehen, dass nach mehrmonatiger Lagerung keine signifikante Verschlechterung der erzielbaren Haftungsverbesserung zu verzeichnen ist.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch einen lösemittelbasierten Füller gelöst, der mindestens einen alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester enthält, welcher eine OH-Zahl von 30 bis 160 mg KOH/g, einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 3 mmol/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 3000 g/mol und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2800 bis 10000 g/mol besitzt und wobei zudem die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers beträgt.

Der Begriff alpha,omega-hydroxyfunktionalisierter Oligoester bezeichnet einen Oligoester, an dessen entgegengesetzten Enden, welche mit alpha beziehungsweise omega bezeichnet werden, sich jeweils eine Hydroxylgruppe befindet. Hierunter ist zu verstehen, dass ein solcher Oligoester an beiden Enden durch jeweils eine Monomereinheit terminiert ist, welche jeweils genau eine Hydroxylgruppe trägt. Handelt es sich um einen verzweigten Oligoester, so bezeichnen alpha und omega die Enden der längsten Polymerkette im Monomer. Die Länge bemisst sich dabei an der Anzahl der eingebauten Monomere. Es ist weiterhin nicht ausgeschlossen, dass der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester weitere Hydroxylgruppen besitzt. Es ist bevorzugt, dass der erfindungsgemäß einzusetzende alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester genau zwei Hydroxylgruppen jeweils eine in alpha- und eine in omega-Position besitzt. Es ist besonders bevorzugt, dass der erfindungsgemäß einzusetzende alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester genau zwei Hydroxylgruppen jeweils eine in alpha- und eine in omega-Position besitzt und zudem linear ist.

Der erfindungsgemäß einzusetzende alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester besitzt bevorzugt ein OH-Zahl von 40 bis 160 mg KOH/g und besonders bevorzugt von 70 bis 150 mg KOH/g. Die OH-Zahl kann nach DIN 53240 wie folgt bestimmt werden. Die Die OH-Gruppen werden durch Acetylierung mit einem Überschuss Essigsäureanhydrid umgesetzt. Anschließend wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Wasserzugabe zur Essigsäure aufgespalten und die gesamte Essigsäure mit ethanolischer KOH zurücktitriert. Die OH-Zahl gibt die Menge KOH in mg an, die der bei der Acetylierung von 1g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist.

10

Weiterhin besitzt der erfindungsgemäß einzusetzende alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester eine Säurezahl von bevorzugt 0 bis 10 mg KOH/g, besonders bevorzugt 0 bis 5 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt 0 bis 3 mg KOH/g. Die Bestimmung der Säurezahl erfolgt gemäß DIN 53402. Dabei werden die in der Probe enthaltenden freien Säuren mit einer Kaliumhydroxid-Standardlösung in Anwesenheit eines Farbindikators titriert. Die Säurezahl entspricht der Masse an Kaliumhydroxid in mg, die zur Neutralisation von 1 g alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters unter festgelegten Bedingungen erforderlich ist.

15

Der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester besitzt weiterhin ein bevorzugtes zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 2800 g/mol und besonders bevorzugt von 1200 bis 2600 g/mol sowie ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von bevorzugt 3000 bis 8000 g/mol und besonders bevorzugt 3000 bis 7500 g/mol. Die Bestimmung des zahlengewichteten und des massengewichteten Molekulargewichts erfolgt mittels Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel und unter Verwendung von Polystyrol-Standards. Das Säulenmaterial besteht aus Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren.

25

Hinsichtlich der in dieser Patentanmeldung definierten Bereiche für das zahlen- und das gewichtsmittlere Molekulargewicht sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Fachmann sich darüber im Klaren ist, dass immer nur solche Kombinationen des zahlen- und des gewichtsmittleren Molekulargewichtes möglich sind, bei denen das zahlengewichtete nicht größer als das gewichtsmittlere Molekulargewicht ist.

30

Es ist erfindungswesentlich, dass der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 3 mmol/g, bevorzugt von 1,4 bis 2,5 mmol/g und besonders bevorzugt von 1,6 bis 2,3 mmol/g besitzt. Unter dem theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt ist die Stoffmenge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in der Einheit mmol bezogen auf die Masse des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters in der Einheit Gramm zu verstehen. Als Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden keine solchen verstanden, die formal Bestandteil eines aromatischen Rings sind. So bleiben beispielsweise die drei formal in einem Benzolring enthaltenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen bei der Berechnung des theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalts unberücksichtigt. Der theoretische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt, in der unten dargestellten Formel als Doppelbindungsgehalt bezeichnet, wird wie folgt berechnet:

$$\text{Doppelbindungsgehalt} = \frac{\text{Stoffmenge(Doppelbindungen)}}{\text{Masse(Oligoester)}}$$

Dabei bezeichnet der Ausdruck „Stoffmenge(Doppelbindungen)“ die Stoffmenge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in der Einheit mmol und der Ausdruck „Masse(Oligoester)“ die Masse des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters in der Einheit Gramm.

Die Masse des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters ist die Summe über die Massen der zu seiner Herstellung eingesetzten Monomere abzüglich der Masse des dabei entstehenden Wassers, wobei von einem vollständigen Umsatz aller Anhydrid- beziehungsweise Carbonsäuregruppen ausgegangen wird. Die Stoffmenge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ergibt sich aus der Stoffmenge der eingesetzten ungesättigten Monomere. Werden beispielsweise ausschließlich einfach ungesättigte Monomere, wie zum Beispiel Maleinsäureanhydrid, eingesetzt, so ist die Stoffmenge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen gleich der Stoffmenge der eingesetzten ungesättigten Monomere. Werden beispielsweise zweifach ungesättigte Monomere eingesetzt, so ist die

Stoffmenge der durch solche Monomere in den alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester eingeführten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen doppelt so groß wie die eingesetzte Stoffmenge des entsprechenden zweifach ungesättigten Monomers.

5

Der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester lässt sich beispielsweise aus der Reaktion von Polycarbonsäuren mit Polyolen darstellen. Bevorzugt wird er aus Reaktion von Dicarbonsäuren sowie deren Anhydriden und Diolen, Triolen sowie monohydroxyfunktionellen Verbindungen hergestellt. Bevorzugt werden Diole eingesetzt.

10

Erfolgt die Herstellung des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters mit Dicarbonsäuren, so können grundsätzlich auch deren Anhydride eingesetzt werden. Im Folgenden ist der Begriff Dicarbonsäure daher so zu verstehen, dass ebenfalls

15 das korrespondierende Anhydrid eingeschlossen ist. Es gehört zum allgemeinen Wissen des Durchschnittsfachmanns zu entscheiden, die entsprechenden Verbindungen entweder als Dicarbonsäure oder als Anhydrid einzusetzen.

15

Dicarbonsäuren

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Dicarbonsäuren kann es sich um aromatische oder aliphatische Verbindungen handeln. Bei aliphatischen Verbindungen handelt es sich um solche, die keine aromatischen Gruppen, wie beispielsweise einen Benzolrest enthalten. Als aromatische Verbindung im Sinne der vorliegenden Verbindung werden all jene verstanden, die mindestens eine

25 aromatische Gruppe, wie beispielsweise einen Benzolrest enthalten. Als Beispiel für eine aromatische Verbindung seien beispielsweise die dem Fachmann bekannten Konstitutionsisomere der Benzoldicarbonsäure sowie Terephthalsäureanhydrid genannt.

25

Bevorzugt sind aliphatische Dicarbonsäuren. Besonders bevorzugt sind die besagten aliphatischen Dicarbonsäuren gesättigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um lineare aliphatische Dicarbonsäuren, die entweder gesättigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt sind. Daneben können auch cycloaliphatische Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

30

Es ist weiterhin bevorzugt, dass mindestens eine gesättigte und mindestens eine einfach oder mehrfach ungesättigte aliphatische Dicarbonsäure eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden mindestens eine gesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäure und mindestens eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäure eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden mindestens eine gesättigte und mindestens eine einfach oder mehrfach ungesättigte aliphatische Dicarbonsäure eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden mindestens eine gesättigte lineare und mindestens eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäure eingesetzt.

Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis von gesättigten zu einfach und/oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren 0,5 : 1,5 bis 1,5 : 0,5, besonders bevorzugt 0,75 : 1,25 bis 1,25 : 0,75 und ganz besonders bevorzugt 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9. Die genannten Verhältnisse beziehen sich sowohl auf den Fall, dass mehr als eine gesättigte und/oder mehr als eine ungesättigte Dicarbonsäure eingesetzt werden, als auch auf den Fall, dass genau eine gesättigte und genau eine ungesättigte Dicarbonsäure eingesetzt werden.

Als gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren werden bevorzugt solche mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Besonders bevorzugt handelt es sich hierbei um lineare gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren.

Als einfach ungesättigte aliphatische Dicarbonsäuren werden bevorzugt solche mit 4 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Besonders bevorzugt handelt es sich hier um entsprechende ungesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäuren.

Als mehrfach ungesättigte aliphatische Dicarbonsäuren werden bevorzugt solche mit 6 bis 18, besonders bevorzugt 8 bis 16 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 14

Kohlenstoffatomen eingesetzt. Besonders bevorzugt handelt es sich hier um entsprechende mehrfach ungesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäuren.

Beispielsweise handelt es sich bei den gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren um Alkandisäuren. Bevorzugt werden gesättigte Alkandisäuren eingesetzt, welche 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt handelt es sich hier um gesättigte lineare Alkandisäuren welche 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten. Geeignete Alkandisäuren sind zum Beispiel Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridecandisäure, Tetradecandisäure und Hexadecandisäure sowie deren Anhydride, insoweit diese existieren.

Als einfach ungesättigte aliphatische Dicarbonsäuren können Alkandisäuren eingesetzt werden, welche 4 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugt handelt es sich hier um entsprechende einfach ungesättigte lineare Alkandisäuren. Eine geeignete einfach ungesättigte lineare Alkandisäuren ist beispielsweise Maleinsäure.

20

Dirole

Bei den bevorzugt einzusetzenden Diolen kann es sich um aromatische oder aliphatische Verbindungen handeln. Bevorzugt sind aliphatische Dirole. Besonders bevorzugt handelt es sich um lineare oder cyclische aliphatische Dirole. Diese können sowohl gesättigt als auch einfach oder mehrfach ungesättigt sein. Bevorzugt handelt es sich um gesättigte lineare oder gesättigte cyclische aliphatische Dirole.

Es können beispielsweise gesättigte aliphatische Dirole mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich hierbei um entsprechende gesättigte lineare oder gesättigte cyclische aliphatische Dirole.

30

Bevorzugt werden gesättigte Alkandiole oder gesättigte Cycloalkandiole eingesetzt. Bei letztgenannten kann es sich um Monocycloalkandiole, Bicycloalkandiole oder Tricycloalkandiole handeln.

5 Es können beispielsweise gesättigte Alkandiole mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich hier um entsprechende gesättigte lineare Alkandiole. Geeignete gesättigte Alkandiole sind zum Beispiel 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

10 Ebenso können bevorzugt gesättigte cyclische aliphatische Diole mit 6 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

Es können bevorzugt gesättigte Cycloalkandiole mit 6 bis 18, besonders bevorzugt 6
15 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt einzusetzende gesättigte Cycloalkandiole sind Tricyclodecandiol, Cyclohexyldimethanol und Tetramethylcyclobutandiol.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass mindestens ein lineares aliphatisches Diol eingesetzt
20 wird. Es ist ebenfalls bevorzugt, dass mindestens ein lineares aliphatisches Diol und ein cyclisches aliphatisches Diol eingesetzt werden. Das molare Verhältnis zwischen dem linearen aliphatischen und dem cyclischen aliphatischen Diol beträgt dann bevorzugt 0,5 : 1,5 bis 1,5 : 0,5, besonders bevorzugt 0,75 : 1,25 bis 1,25 : 0,75 und ganz besonders bevorzugt 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9.

25 Zur Herstellung des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters wird ein Überschuss an Diolen eingesetzt. Das molare Verhältnis von Dicarbonsäuren zu den Diolen ist dann beispielsweise $n : (n + 1,1)$ bis $n : (n + 2)$, bevorzugt $n : (n + 1,2)$ bis $n : (n + 1,8)$, besonders bevorzugt $n : (n + 1,3)$ bis $n : (n + 1,6)$ und ganz besonders
30 bevorzugt $n : (n + 1,3)$ bis $n : (n + 1,5)$, wobei n die Stoffmenge der Dicarbonsäure bezeichnet.

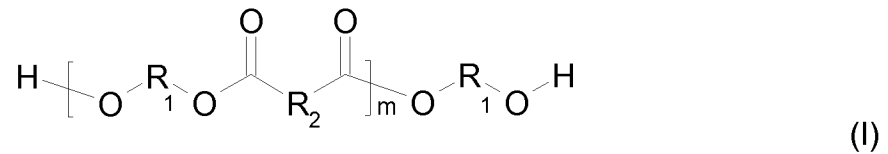
Die Herstellung des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters erfolgt in einer dem Fachmann geläufigen Art und Weise. Um eine quantitative Umsetzung der

eingesetzten Edukte zu erzielen, muss das bei der Reaktion entstehende Wasser aus dem chemischen Gleichgewicht entzogen werden. Dies geschieht vornehmlich durch den Einsatz eines Wasserabscheiders. Der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester ist folglich ein Polykondensationsprodukt.
5 Demnach handelt es sich bei dem alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester um ein Gemisch aus entsprechenden Oligoestern unterschiedlicher Kettenlänge.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäß einzusetzenden alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters wird zu dessen Herstellung
10 mindestens eine gesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäure, mindestens eine einfach ungesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäure und mindestens ein gesättigtes aliphatisches Diol eingesetzt. Bevorzugt handelt es sich bei der einzusetzenden gesättigten linearen aliphatischen Dicarbonsäure um eine lineare Alkandisäure mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders
15 bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. Bei der einfach ungesättigten linearen Dicarbonsäure handelt es sich bevorzugt um eine einfach ungesättigte lineare Alkendisäure mit 4 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. Bei dem gesättigten aliphatischen Diol handelt es sich bevorzugt um gesättigte lineare Alkandiole mit 4 bis 18, besonders bevorzugt
20 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ebenfalls bevorzugt um gesättigte Cycloalkandiole mit 6 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Darüber hinaus lassen sich bei der Herstellung des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters natürlich auch Triole und monohydroxyfunktionelle Verbindungen einsetzen. Beispielsweise können aliphatische Triole sowie aliphatische monohydroxyfunktionelle Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich dabei um entsprechende aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen. Als Beispiel für ein Triol sei Trimethylolpropan
30 genannt. Als monohydroxyfunktionelle Verbindungen kann beispielsweise Dodecanol eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besitzt der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester die folgende Strukturformel (I):



5

wobei

- die (m + 1) Reste R₁ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe der linearen oder cyclischen Alkylreste,
- die m Reste R₂ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkyl- und Alkenylreste, wobei das Verhältnis von Alkyl- zu Alkenylresten gerade so gewählt ist, dass der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 3 mmol/g besitzt, und
- der Index m so gewählt ist, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) 1000 bis 3000 g/mol beträgt,

15

Bei dem Index m in der Strukturformel (I) handelt es sich um eine ganze Zahl.

- 20 Die Voraussetzung, dass der Index m so gewählt werde, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) 1000 bis 3000 g/mol betrage sei im Folgenden erklärt. Es soll angenommen werden, dass es sich bei allen (m + 1) Resten R₁ um einen Hexamethylenrest und bei der Hälfte aller m Reste R₂ jeweils um einen
- 25 Tetramethylenrest und bei der anderen Hälfte jeweils um einen Rest der Formel – CH=CH– handelt. Beträgt das zahlenmittlere Molekulargewicht beispielsweise 1500 g/mol, so liegt m im Mittel zwischen 6 und 7.

- Das zahlenmittlere Molekulargewicht des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) beträgt bevorzugt 1000 bis 2800 g/mol und besonders bevorzugt 1200 bis 2600 g/mol.
- 30

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) beträgt bevorzugt 3000 bis 8000 g/mol und besonders bevorzugt 3000 bis 7500 g/mol.

- 5 Der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) besitzt bevorzugt eine OH-Zahl von 40 bis 160 mg KOH/g und besonders bevorzugt von 70 bis 150 mg KOH/g.

10 Der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) besitzt bevorzugt einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1,4 bis 2,5 mmol/g und besonders bevorzugt von 1,6 bis 2,3 mmol/g.

15 Der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) besitzt bevorzugt eine Säurezahl von 0 bis 10 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 0 bis 5 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt von 0 bis 3 mg KOH/g. Theoretisch beträgt die Säurezahl des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) 0 mg KOH/g. Wird dieser aus entsprechenden Diolen sowie entsprechenden Dicarbonsäuren beziehungsweise deren Anhydriden hergestellt, so ist es grundsätzlich möglich, dass Carbonsäuregruppen vorliegen, welche nicht mit
20 einem entsprechenden Diol reagiert haben. In einem solchen Fall, hätte das resultierende Produktgemisch eine Säurezahl von > 0 mg KOH/g. Gemäß den oben genannten Bereichen für die Säurezahl ist es bevorzugt, wenn das resultierende Reaktionsgemisch möglichst wenig Carbonsäuregruppen besitzt.

25 Die $(m + 1)$ Reste R^1 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe der linearen oder cyclischen Alkylreste. Ist mehr als eine Art von Resten R_1 im alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester der Strukturformel (I) vorhanden, so ist deren Anordnung statistisch. Im Fall eines linearen Alkylrestes enthält dieser bevorzugt 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6
30 bis 10 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich hier um einen Hexamethylenrest. Im Falle eines cyclischen Alkylrestes enthält dieser bevorzugt 6 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich hier um einen Tricyclodecanrest.

Es ist bevorzugt, dass in dem alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester der Strukturformel (I) genau eine Art von Resten R_1 , also entweder ein linearer oder ein cyclischer Alkylenrest, vorhanden sind. Es ist ebenfalls bevorzugt, dass genau zwei Arten von Resten R_1 , nämlich lineare und cyclische Alkylenreste vorhanden sind.

5 Das molare Verhältnis zwischen den linearen und den cyclischen Alkylenresten beträgt dann bevorzugt 0,5 : 1,5 bis 1,5 : 0,5, besonders bevorzugt 0,75 : 1,25 bis 1,25 zu 0,75 und ganz besonders bevorzugt 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9.

Die m Reste R_2 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe der Alkylen- und Alkenylenreste, wobei das Verhältnis von Alkylen- zu Alkenylenresten gerade so gewählt ist, dass der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 3 mmol/g, bevorzugt von 1,4 bis 2,5 mmol/g und ganz besonders bevorzugt von 1,6 bis 2,3 mmol/g besitzt. Die Anordnung der unterschiedlichen Arten von Resten R_2 im alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester der Strukturformel (I) ist statistisch.

Bei R_2 handelt es sich bevorzugt entweder um einen linearen Alkylen- oder einen linearen Alkenylenrest. Es ist ebenfalls bevorzugt, dass das molare Verhältnis zwischen den Alkylen- und den Alkenylenresten 0,5 : 1,5 bis 1,5 : 0,5, besonders bevorzugt 0,75 : 1,25 bis 1,25 zu 0,75 und ganz besonders bevorzugt 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9 beträgt.

Ist R_2 ein linearer Alkylenrest, so enthält dieser bevorzugt 2 bis 16, besonders bevorzugt 4 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatome. Beispielsweise handelt es sich um einen Tetramethylenrest.

R_2 kann weiterhin ein linearer Alkenylenrest sein. Bevorzugt handelt es sich um einen einfach ungesättigten linearen Alkenylenrest, welcher bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthält. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um einen Alkenylenrest der Struktur $-\text{CH}=\text{CH}-$.

Es ist ferner bevorzugt, dass alle Alkylen- und alle Alkenylenreste gleich sind. Hierunter ist zu verstehen, dass in dem besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester bezüglich des Restes R_2 jeweils nur eine Art von Alkylenresten und nur eine Art von Alkenylenresten vorhanden ist.

5

Besonders bevorzugte Ausführungsformen werden im Folgenden genannt:

- 10 a) In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) besitzt dieser ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 2600 g/mol besitzt.
- b) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) besitzt dieser ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 3000 bis 7500 g/mol besitzt.
- 15 c) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) besitzt dieser eine OH-Zahl von 70 bis 150 mg KOH/g besitzt.
- d) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) besitzt dieser einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 3
- 20 mmol/g.
- e) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) sind die $(m + 1)$ Reste R_1 ausgewählt aus der Gruppe der linearen Alkylenreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.
- 25 f) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) sind die m Reste R_2 ausgewählt aus der Gruppe der linearen Alkylenreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und der linearen Alkenylenreste mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen.
- 30 g) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) beträgt das molare Verhältnis zwischen den linearen Alkylen- und den linearen Alkenylenresten 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters sind alle die unter a) bis g) angegebenen Merkmale in Kombination realisiert.

5 Füller

Es ist erfindungswesentlich, dass der lösemittelbasierte Füller mindestens einen erfindungsgemäß einzusetzenden alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester enthält. Dabei beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf
10 die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers. Bevorzugt beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 1 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 7,5 Gew.-% oder sogar 1,5 bis 6,5 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des besagten Füllers.

15

Wird die Untergrenze von 0,5 Gew.-% unterschritten, so wird die Haftung nicht verbessert. Wird die Obergrenze von 10 Gew.-% überschritten, so treten Nachteile wie beispielsweise eine Vergilbung der resultierenden Beschichtung auf.

20 In dem erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füller beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester eingesetzt werden, beträgt die Summe über die
25 gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen des besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters bevorzugt ebenfalls 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers. Besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Füller als alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen
30 der besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 1 bis 9 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge

des lösemittelbasierten Füllers. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen des besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters
5 bevorzugt ebenfalls 1 bis 9 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers. Besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Füller als alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers. Für den Fall, dass bevorzugte
15 Ausführungsformen der besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen des besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters bevorzugt ebenfalls 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers. Besonders bevorzugt enthält
20 der erfindungsgemäße Füller als alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester.

20

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen
25 lösemittelbasierten Füllers beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 1,5 bis 7,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller
30 bevorzugten Ausführungsformen des besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters bevorzugt ebenfalls 1,5 bis 7,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers. Besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Füller als alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten

30

Oligoester ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester.

In einer ebenfalls ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 1,5 bis 6,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen des besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters bevorzugt ebenfalls 1,5 bis 6,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers. Besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Füller als alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester.

Als Beispiel für in diesem Sinne bevorzugte Ausführungsformen des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters, sei der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester gemäß Strukturformel (I) genannt.

Als weitere Beispiele für in diesem Sinne bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters seien die folgenden besonders bevorzugten Ausführungsformen genannt:

- a) In einer bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) besitzt dieser ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 2600 g/mol besitzt.
- b) In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) besitzt dieser ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 3000 bis 7500 g/mol besitzt.
- c) In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) besitzt dieser eine OH-Zahl von 70 bis 150 mg KOH/g besitzt.

- d) In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) besitzt dieser einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 3 mmol/g.
- 5 e) In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) sind die (m + 1) Reste R₁ ausgewählt aus der Gruppe der linearen Alkylreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.
- 10 f) In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) sind die m Reste R₂ ausgewählt aus der Gruppe der linearen Alkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und der linearen Alkenylreste mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen.
- 15 g) In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) beträgt das molare Verhältnis zwischen den linearen Alkyl- und den linearen Alkenylresten 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9.

Als eine in diesem Sinne ebenfalls bevorzugte Ausführungsform des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters sei jene genannt, welche alle die unter a) bis g) angegebenen Merkmale in Kombination realisiert.

20

Der Festkörpergehalt des Füllers kann bestimmt werden, indem ca. 2 g Probe in eine vorher getrocknete Aluminiumschale eingewogen und 60 Minuten bei 125 °C im Trockenschrank getrocknet, im Exsikkator abgekühlt, und dann zurückgewogen werden. Der Rückstand bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Probe entspricht dem Festkörperanteil. Die Bestimmung des Festkörpers erfolgte nach EN ISO 3251 (1-2 g 1h 125°C).

25

30 Es können die dem Fachmann geläufigen lösemittelbasierten Füller eingesetzt werden. Der besagte Füller enthält mindestens ein organisches Polymer als Bindemittel. Diese organischen Polymere sind beispielsweise die dem Fachmann bekannten Polyester- und/oder Polyacrylat- und Polymethacrylatharze (im Folgenden als Poly(meth)acrylatharze bezeichnet). Die genannten organischen Polymere als

Bindemittel enthalten vorzugsweise zusätzlich unterschiedliche funktionelle Gruppen zur chemischen Vernetzung, wobei Hydroxylgruppen bevorzugt sind. Bevorzugt werden Polyester- und/oder Poly(meth)acrylatharze, welche bevorzugt Hydroxylgruppen enthalten, als Bindemittel eingesetzt. Solche organischen Polymere beziehungsweise Harze werden beispielsweise im Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 73 bis 74, beschrieben. Polyester ergeben besonders flexible Füller. Poly(meth)acrylatharze werden bevorzugt, weil sie schneller physikalisch trocknen und letztlich eine frühere Bearbeitung zulassen. Daneben können auch noch Epoxidharze eingesetzt werden. Diese werden beispielsweise im Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 196 bis 197, beschrieben. Ein in diesem Sinne bevorzugt einzusetzendes Epoxidharz ist Epikot 1001.

Als Vernetzer können Polyisocyanataddukte eingesetzt werden. Als Polyisocyanataddukte werden wegen ihrer niedrigen Viskosität und der besseren Wetterbeständigkeit aliphatische und auch cycloaliphatische Polyisocyanataddukte verwendet. Das sind Produkte, die auch bei den Zweikomponenten-Klarlacken der Automobil-Serienlackierung eingesetzt werden. Bei den eingesetzten Polyisocyanataddukten handelt es sich üblicherweise um Oligomere aus Diisocyanaten. Basis für die besagten Polyisocyanataddukte sind beispielsweise Hexamethylendiisocyanat (HMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Tetramethylxylyldiisocyanat (TMXDI). Daneben können aber auch alle gängigen dem Fachmann bekannten Diisocyanate eingesetzt werden. Die Verfahren zur Oligomerisierung bestehen in der Bildung verschiedener Addukte: Urethanen, Allophananten, Biuret, Uretidionen und bevorzugt Isocyanuraten. Besonders bevorzugt werden wegen ihrer Viskosität Isocyanurattrimere des Hexamethylendiisocyanats eingesetzt.

Vorteilhafterweise liegt der Anteil aller filmbildenden Komponenten, insbesondere des hydroxyfunktionellen Polyester- und/oder Poly(meth)acrylatharzes und des Polyisocyanatadduktes als Vernetzers im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers. Der Anteil eines jeweils separat betrachteten Harzes als Bindemittel sowie eines

Vernetzers liegt vorteilhafterweise nicht unter 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers.

5 Üblicherweise ist es erforderlich, die Vernetzungsreaktion zu katalysieren. Dafür werden fast immer organische Zinnsalze verwendet. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt Dibutylzinndilaurat eingesetzt, da es aufgrund seines relativ langkettigen Säurerests besonders gut mit dem Bindemittel und dann später mit der Filmmatrix verträglich ist.

10 Die Pigmentierung der Füller besteht üblicherweise aus Titandioxid Eisenoxidpigment und Ruß. Daneben sind geeignete Füllstoffe vorhanden. Als Füllstoffe können die üblichen in der Lackindustrie einsetzbaren Füllstoffe verwendet werden. Füllstoffe werden beispielsweise im Römpf-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 250 bis 252, beschrieben.
15 Daneben werden üblicherweise Korrosionsinhibitoren wie beispielsweise Silicate, Orthophosphate und Polyphosphate eingesetzt. Es werden nur für spezielle Fälle farbige Füller hergestellt, die den geplanten Farbton für die Decklackierung unterstützen. Normalerweise haben die Füller verschiedene Grautöne, die durch Anteile an Pigmentrußen und Eisenoxiden (meistens Eisenoxidgelb) erzeugt werden.

20 Des Weiteren enthält der erfindungsgemäße Füller organische Lösemittel. Enthalten sein können beispielsweise aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Solventnaphtha, Solvesso 100, Shellsol A, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Methylamylketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat,
25 Methoxypropylacetat, Butylglykolacetat, Pentylacetat oder Ethylethoxypropionat, Ether wie Butylglycol, Dipropylenglycolmethylether, Alkohole wie Ethylhexanol, Butoxypropanol, Isopropanol oder Butyldiglycol oder Mischungen aus den vorgenannten Lösemitteln.

30 Des Weiteren handelt es sich um einen lösemittelbasierten Füller. Unter dem Begriff „lösemittelbasiert“ soll im Folgenden verstanden werden, dass als Lösemittel organische Lösemittel und kein Wasser eingesetzt wird. Insbesondere soll der Wassergehalt des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers nicht größer als 5

Gew.-%, und ganz besonders nicht größer als 2 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers betragen.

Weiterhin kann in dem besagten Füller mindestens ein an sich bekanntes Lackadditiv

5 enthalten sein. Solche Lackadditive sind beispielsweise, aber nicht ausschließlich,

- Entschäumer,

- Polymerisationsinhibitoren,

- Slipadditive,

- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester

10 - Verlaufmittel,

- rheologiesteuernde Additive,

- Dispergiemittel,

- Korrosionsschutzmittel,

- und/oder Flammschutzmittel.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung auf einem Substrat, umfassend

(A) Aufbringen des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers auf einem

20 Substrat, woraus eine erste Lackschicht resultiert,

(B) Trocknen der in (A) aufgetragenen Schicht,

(C) Aufbringen einer Decklackschicht,

(D) gemeinsames Härten der in (A) und (C) aufgetragenen Lackschichten.

25 Alle oben hinsichtlich des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers bereits diskutierten besonderen Merkmale sind ebenfalls für das in Rede stehende erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt.

Decklack

30 Es können die dem Fachmann geläufigen lösemittelbasierten Decklacke eingesetzt werden. Der besagte Decklack enthält mindestens ein organisches Polymer als Bindemittel. Diese organischen Polymere sind beispielsweise die dem Fachmann bekannten Polyester- und/oder Polyacrylat- und Polymethacrylatharze (im Folgenden als Poly(meth)acrylatharze bezeichnet). Die genannten organischen Polymere als

Bindemittel enthalten vorzugsweise zusätzlich unterschiedliche funktionelle Gruppen zur chemischen Vernetzung, wobei Hydroxygruppen bevorzugt sind. Bevorzugt werden Poly(meth)acrylatharze eingesetzt, aufgrund ihrer gegenüber Polyestern deutlich besseren Antrocknungsgeschwindigkeit. Besonders bevorzugt werden
5 Poly(meth)acrylatharze eingesetzt, welche mit Glycidylestern verzweigter gesättigter Fettsäuren modifiziert sind. Hierdurch wird ihr Pigmentaufnahmevermögen gesteigert.

Als Vernetzer werden niedrigviskose aliphatische Polyisocyanataddukte eingesetzt,
10 welche bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers diskutiert wurden. Ganz besonders bevorzugt werden hier ebenfalls Isocyanurattrimere des Hexamethylen-diisocyanats eingesetzt.

Üblicherweise ist es erforderlich, die Vernetzungsreaktion zu katalysieren. Dafür
15 werden bevorzugt organische Zinnsalze verwendet. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird besonders bevorzugt Dibutylzinndilaurat eingesetzt, da es aufgrund seines relativ langkettigen Säurerests besonders gut mit dem Bindemittel und dann später mit der Filmmatrix verträglich ist.

20 Des Weiteren enthält der besagte Decklack mindestens ein übliches und bekanntes farbgebendes und/oder effektgebendes Pigment. Als Pigmente können prinzipiell dieselben ausgewählt werden, die der Fachmann auch für die Automobilserienlackierung verwendet.

25 Beispiele für solche Pigmente sind Pigmente auf anorganischer Basis, wie beispielsweise Titandioxid, Eisenoxid und Ruß oder auch übliche Metallpigmente (beispielsweise handelsübliche Aluminiumbronzen, Edelstahlbronzen) und nicht-metallische Effektpigmente (beispielsweise Perlglanz- beziehungsweise Interferenzpigmente). Auch farbgebende Pigmente auf organischer Basis wie
30 Azopigmente und Phthalocyaninpigmente können zum Einsatz kommen.

Als Lösemittel können all jene verwendet werden, welche oben bereits in Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füller genannt worden sind.

Substrate

Der erfindungsgemäße lösemittelbasierte Füller eignet sich bevorzugt zum Beschichten von Metallsubstraten. Geeignete Metallsubstrate sind alle dem Fachmann geläufigen wie beispielsweise Aluminium, Eisen, Zink und Magnesium sowie deren Legierungen. Besonders bevorzugt sind Substrate aus Aluminium oder Stahl.

Je nach Material können die Metallsubstrate noch mit einer Elektrotauchlackierung versehen werden; beispielsweise im Fall von Stahl. Wird hingegen ein Aluminiumsubstrat verwendet, so wird dieses vorzugsweise nicht mit einer Elektrotauchlackierung versehen, sondern vor der Applikation des Füllers abgeschliffen.

Neben metallischen Substraten können auch alle üblichen dem Fachmann bekannten thermo- oder duroplastischen Kunststoffsubstrate beschichtet werden.

15

Herstellung der Beschichtungen

Üblicherweise liegen vor der Applikation des Füllers jeweils eine Härter- eine Füller- und eine Verdünnungskomponente vor. Dabei enthält die Härterkomponente das Vernetzungsmittel, die Füllerkomponente das Bindemittel sowie entsprechende Pigmente und Füllstoffe und die Verdünnungskomponente entsprechende Lösemittel. Kurz vor der Applikation werden diese drei Komponenten in einem dem Fachmann geläufigen Verhältnis miteinander gemischt und der resultierende Füller appliziert. Es können grundsätzlich alle üblichen Applikationsmethoden wie beispielsweise Spritzen, Rakeln, Streichen, Giessen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Spritzapplikation.

25

Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen (pneumatische Applikation), Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heiss-spritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heiss-spritzen.

30

Welche Form der oben genannten Applikationsmethoden eingesetzt wird hängt unter anderem auch davon ab, ob der erfindungsgemäße lösemittelbasierte Füller beispielsweise in der Reparaturlackierung oder im Bereich der Lackierung von Nutzfahrzeugen eingesetzt wird.

5

Die Applikation des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers erfolgt in den üblichen und bekannten Schichtdicken, beispielsweise in Nassfilmschichtdicken von 10 bis 400 Mikrometer, vorzugsweise von 80 bis 250 Mikrometer. Die dabei resultierenden Trockenfilmschichtdicken nach der Härtung liegen dann
10 beispielsweise im Bereich von 20 bis 100 Mikrometer, insbesondere 40 bis 80 Mikrometer.

Üblicherweise wird auf der applizierten Füllerschicht eine Decklackschicht aufgebracht. Bevorzugt wird die Füllerschicht vor der Applikation des Decklacks
15 getrocknet. Dies kann beispielsweise bei Raumtemperatur für 5 bis 90 Minuten, bevorzugt 10 bis 70 Minuten und ganz besonders bevorzugt bei 20 bis 50 Minuten erfolgen.

Die generellen Applikationsmethoden des Decklacks entsprechen denen, wie sie
20 weiter oben für den erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füller beschrieben wurden.

Die Applikation des Decklacks erfolgt in den üblichen und bekannten Schichtdicken, beispielsweise in Nassfilmschichtdicken von 10 bis 350 Mikrometer, vorzugsweise
25 von 100 bis 250 Mikrometer. Die dabei resultierenden Trockenfilmschichtdicken nach der Härtung liegen dann beispielsweise im Bereich von 15 bis 95 Mikrometer, insbesondere 30 bis 80 Mikrometer. Besonders bevorzugt besitzt die Füllerschicht nach der Härtung eine Trockenfilmschichtdicke von 60 bis 70 Mikrometer und die Decklackschicht eine Trockenfilmschichtdicke von 40 bis 70 Mikrometer.

30

Die Härtung von Füller und Decklack erfolgt gemeinsam. Diese weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie beispielsweise Erhitzen in einem Umluftofen.

So kann die Härtung zum Beispiel im Bereich der Raumtemperatur oder auch bei erhöhten Temperaturen im Bereich von beispielsweise 40°C bis 100°C, bevorzugt von 50°C bis 90°C erfolgen. Beispielsweise kann die Härtung über einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten, bevorzugt 10 bis 40 Minuten, erfolgen. Der Härtung kann
5 gegebenenfalls auch eine Ablüft- beziehungsweise Vortrocknungsphase vorausgehen, beispielsweise bei Raumtemperatur für eine Zeitdauer von 1 bis 60 Minuten.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers hergestellten
10 Mehrschichtlackierungen weisen eine ausgezeichnete Haftung zwischen Füller- und Decklackschicht auf. Wird die resultierende Beschichtung beispielsweise einer Bewitterung ausgesetzt, so ist nach einer entsprechenden Regenerationszeit keine signifikante Verschlechterung der Haftung zwischen Füller- und Decklackschicht konstatierbar. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen lösemittelbasierten
15 Füller eine hervorragende Lagerstabilität auf.

Die erfindungsgemäßen Füller eignen sich insbesondere für eine Anwendung in der Lackierung von Nutzfahrzeugen sowie der Reparaturlackierung, insbesondere der
20 Reparaturlackierung von Nutzfahrzeugen.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine Mehrschichtlackierung auf einem Substrat, umfassend in dieser Reihenfolge übereinanderliegend

(A) mindestens eine erste Lackschicht, welche aus der Applikation des
25 erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers resultiert, und
(B) mindestens eine Decklackschicht.

Als Substrat können beispielsweise alle vorstehend genannten verwendet werden. Alle oben hinsichtlich des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers bereits
30 diskutierten besonderen Merkmale sind ebenfalls für die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung bevorzugt. Die Zusammensetzung eines entsprechend einzusetzenden Decklacks ist oben bereits beschrieben worden. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung kann wie oben bereits beschrieben erfolgen.

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich auch die Verwendung mindestens eines alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters zur Haftungsverbesserung in einem lösemittelbasierten Füller, wobei der besagte alpha,omega-
5 hydroxyfunktionalisierte Oligoester eine OH-Zahl von 30 bis 160 mg KOH/g, einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 3 mmol/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 3000 g/mol und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2800 bis 10000 g/mol besitzt und wobei zudem die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten
10 Oligoester 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers beträgt.

Alle oben hinsichtlich des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Füllers bereits diskutierten besonderen Merkmale sind ebenfalls für die in Rede stehende
15 erfindungsgemäße Verwendung bevorzugt.

Unter Haftungsverbesserung ist eine Verbesserung der Haftung im Vergleich zu solchen Füllern zu verstehen, welche keinen erfindungsgemäßen alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester enthalten.
20

Die Haftung lässt sich beispielsweise mit Hilfe des Gitterschnitts nach DIN 2409 oder des Dampfstrahltests nach DIN EN ISO 66552 bestimmen. Bevorzugt wird der erfindungsgemäße alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester zur Verbesserung der Haftung zwischen Füller- und Decklackschicht eingesetzt.
25 Ebenfalls bevorzugt wird der erfindungsgemäße alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester zur Verbesserung der Haftung zwischen Füller- und Decklackschicht nach einer Bewitterung eingesetzt. Eine solche Bewitterung lässt sich beispielweise durch den Konstant-Klima-Test gemäß der DIN EN ISO 6270-2 CH simulieren.

30 Bevorzugt wird der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester zur Verbesserung der Haftung in der Reparaturlackierung oder der Lackierung von Nutzfahrzeugen eingesetzt. Ebenso kann der besagte alpha,omega-

hydroxyfunktionalisierte Oligoester zur Verbesserung der Haftung in der Reparaturlackierung von Nutzfahrzeugen eingesetzt werden.

Unter dem Begriff Reparaturlackierung ist unter anderem die Reparaturlackierung zu verstehen, welche beispielsweise in einer Werkstatt zur Ausbesserung von beschädigten Altlackierungen stattfindet. Fehlstellen in Lacken können grundsätzlich auch direkt nach erfolgter OEM-Lackierung auftreten. Man spricht dann von OEM-Reparaturlackierung. Die erfindungsgemäßen Füller können ebenfalls in der OEM-Reparaturlackierung eingesetzt werden. In beiden Fällen eignen sich die erfindungsgemäßen Füller auch zur Ausbesserung von kleinen Fehlstellen, den sogenannten „Spots“. Ein solcher Prozess wird auch als „Spot Repair“ bezeichnet.

Messmethoden

Festkörperbestimmung:

Die Festkörperbestimmung von Beschichtungszusammensetzungen erfolgt nach EN ISO 3251 (1 bis 2 g, 1 Stunde, 125 °C). Dabei werden ca. 2 g Probe in eine vorher getrocknete Aluminiumschale eingewogen und 60 Minuten bei 125 °C im Trockenschrank getrocknet, im Exsikkator abgekühlt, und dann zurückgewogen. Der Rückstand bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Probe entspricht dem Festkörperanteil.

Die Festkörperbestimmung der erfindungsgemäßen alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester erfolgt nach EN ISO 3251 (1 g, 1 Stunde, 130 °C). Dabei werden 1 g Probe in eine vorher getrocknete Aluminiumschale eingewogen und 60 Minuten bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet, im Exsikkator abgekühlt, und dann zurückgewogen. Der Rückstand bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Probe entspricht dem Festkörperanteil.

Bestimmung der Säurezahl:

Die Bestimmung der Säurezahl erfolgt gemäß DIN 53402. Dabei werden die in der Probe enthaltenden freien Säuren mit einer Kaliumhydroxid-Standardlösung in Anwesenheit eines Farbindikators titriert. Die Säurezahl entspricht der Masse an Kaliumhydroxid in mg, die zur Neutralisation von 1 g Prüfmaterial unter festgelegten Bedingungen erforderlich ist.

Bestimmung der OH-Zahl:

Die Bestimmung der OH-Zahl erfolgt nach DIN 53240. Dabei werden die OH-Gruppen durch Acetylierung mit einem Überschuss Essigsäureanhydrid umgesetzt.

- 5 Anschließend wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Wasserzugabe zur Essigsäure aufgespalten und die gesamte Essigsäure mit ethanolischer KOH zurücktitriert. Die OH-Zahl gibt die Menge KOH in mg an, die der bei der Acetylierung von 1g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist.

10 Bestimmung des zahlengewichteten und des massengewichteten Molekulargewichts:

Die Bestimmung des zahlengewichteten und des massengewichteten Molekulargewichts erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel und unter Verwendung eines Polystyrol-Standards. Das Säulenmaterial besteht aus Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren.

15

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

1.a Darstellung des erfindungsgemäß einzusetzenden alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters (A)

5

Die in Tabelle 1a bezeichneten Edukte wurden wie im Folgenden dargestellt in den angegebenen Stoffmengen zur Reaktion gebracht.

10

Zunächst wurden Maleinsäureanhydrid (MSA), Adipinsäure (AD) und 1,6-Hexandiol (HD) in einen 4-Liter-Reaktor aus rostfreiem Stahl, ausgestattet mit einer Kolonne, einem Kühler sowie einem Wasserabscheider gegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3% Xylol als Schlepptmittel und 0.1% Methylhydrochinon (die prozentualen Angaben beziehen sich auf die Menge des eingesetzten MSA, AD und HD). Das resultierende Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 5 Stunden unter Magerluft aufgeheizt. Während der gesamten Reaktionszeit überschritt die Temperatur des Reaktionsgemischs 230°C nicht. Nachdem eine Säurezahl von 2 mg KOH/g erreicht worden war, wurde das Reaktionsgemisch auf 80 °C abgekühlt. Der resultierende alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester (A) wies die folgenden Kennzahlen auf:

15

20

OH-Zahl: 65 mg KOH/g

Zahlenmittleres Molekulargewicht: 1412 g/mol

Gewichtsmittleres Molekulargewicht: 3313 g/mol

Theoretischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt: 1,86 mmol/g

25

	Rohstoff	Stoffmenge
1	MSA	5,05
2	AD	5,53
3	HD	14,46
Festkörper [%]		97

Tabelle 1a: Stoffmengen der einzusetzenden Edukte in mol.

1.b Darstellung des erfindungsgemäß einzusetzenden alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters (B)

Die in Tabelle 1b bezeichneten Edukte wurden wie unter 1.a dargestellt in den angegebenen Stoffmengen zur Reaktion gebracht. Der resultierende alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester (B) wies die folgenden Kennzahlen auf:

OH-Zahl: 82 mg KOH/g

Zahlenmittleres Molekulargewicht: 2465 g/mol

10 Gewichtsmittleres Molekulargewicht: 7257 g/mol

Theoretischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt: 2,25 mmol/g

	Rohstoff	Stoffmenge
1	MSA	3,24
2	AD	2,88
3	HD	7,32
Festkörper [%]		97,6

Tabelle 1b: Stoffmengen der einzusetzenden Edukte in mol.

15

2. Herstellung eines den erfindungsgemäß einzusetzenden alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester enthaltenden Füllers

Es wurde ein handelsüblicher Füller verwendet. Dieser setzt sich zusammen aus den drei Komponenten Füllerkomponente, Härter und Verdünner. Die jeweiligen Zusammensetzungen dieser Komponenten sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Komponenten Füllerkomponente, Härter und Verdünner werden im Verhältnis 100 : 13,5 : 12,3 eingesetzt, wobei sich das besagte Verhältnis auf das Gewicht der Komponenten bezieht. Hieraus ergibt sich die Gesamtmenge des Füllers. Es werden jeweils 2, 4 und 6 Gew.-% des erfindungsgemäß einzusetzenden Oligoesters (Additiv) bezogen auf die Gesamtmenge des Füllers entweder in der Füllerkomponente oder dem Verdünner eingesetzt.

25

Härter		Füllerkomponente		Verdünnung	
Komponente	Gew.-%	Komponente	Gew.-%	Komponente	Gew.-%
Desmodur N3390 (handelsübliches HDI-Trimerisat)	50,5	Parocryl VP7 56101 (handelsübliche Dispersion eines OH-funktionellen Acrylatharzes in organischen Lösemitteln, Acrylatharzgehalt: 54,75 Gew.-%)	23,3	1-Methoxypropylacetat	45,5
Xylol	5,0			Butylacetat 98-100%	30,0
Butylacetat 98-100%	23,7	Xylol	4,5	Xylol	20,0
1-Methoxypropylacetat	9,0	Solventnaphta	3,5	Butylglykolacetat	2,0
Silquest A-187 (gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilan)	3,6	Nuosperse FA 601 (Netz- und Dispergiermittel)	0,2	Ethyl-3-ethoxypropionat	1,5
Baysilon OL 44 (Grenzflächenadditiv)	0,7	1-Methoxypropylacetat	3,2		
Dibutylzinn-dilaurat (1% ig in organischen Lösemitteln)	7,5	Aerosil 380 (Hydrophile pyrogene Kieselsäure)	0,2		
		Bentone 34, 100% (Rheologieadditiv)	1,6		
		1-Methoxypropylacetat	0,6		
		Russ flamm - 101 (Russ-Pigment)	0,1		
		Bayferrox 920 (Gelbes Eisenpigment)	1,8		
		Incomp KL 30 (Mineral auf Basis von Talkum und Dolomit)	6,5		
		Heucophos ZP0 (Korrosionsschutzpigment)	12,4		
		Luzenac 10MO (Magnesiumsilikat)	9,2		
		Titan Rutil	12,5		
		Shieldex AC 3 (Korrosionsschutzpigment)	6,6		
		Butylglykolacetat	1,5		
		1-Methoxypropylacetat	2,7		
		Xylol	0,4		
		Verlaufsmittel	0,5		
		Baysilone Fluid OL-44 (Grenzflächenadditiv)	0,1		
		Epoxidharz: 75 %ig in Xylol	8,6		

Tabelle 2: Zusammensetzung des eingesetzten Füllers (Füllerkomponente, Härter, Verdünnung). Die Angabe Gew.-% ist jeweils auf die Gesamtmenge der Füllerkomponente, des Härters und der Verdünnung bezogen.

3. Herstellung beschichteter Substrate

Als Substrate wurden Tafeln aus Aluminium, jeweils in Form von Testplatten mit einer Größe von 10 x 20 x 0,45 cm eingesetzt. Die Tafeln wurden zunächst

abgeschliffen, um die Oberfläche von Aluminiumoxid zu befreien. Hierzu wurde Schleifpapier mit der Körnung P600 bis P400 eingesetzt.

Die Applikation des Füllers erfolgte mittels pneumatischer Spritzapplikation.
5 Anschließend wurde die erhaltene Füllerschicht für 60 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet.

Daraufhin wurde ein Decklack mittels pneumatischer Spritzapplikation appliziert. Die Zusammensetzung des besagten Decklacks ergibt sich aus einer Mischung der drei
10 Komponenten Decklackkomponente, Härter und Verdünnung im Verhältnis 100 : 19,5 : 16 eingesetzt, wobei sich das besagte Verhältnis auf das Gewicht der Komponenten bezieht. Die Zusammensetzungen der besagten Komponenten des eingesetzten Decklacks sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

15 Anschließend erfolgt die Trocknung der resultierenden Decklackschicht für 10 Minuten bei Raumtemperatur gefolgt von der gemeinsamen Härtung von Füller- und Decklackschicht für 30 Minuten bei 60 °C im Umluftofen.

Im dem resultierenden Substrat wies die Füllerschicht eine Trockenfilmschichtdicke
20 von 55 Mikrometer und die Decklackschicht eine Trockenfilmschichtdicke von 66 Mikrometer auf.

Härter		Decklackkomponente		Verdünnung	
Komponente	Gew.-%	Komponente	Gew.-%	Komponente	Gew.-%
Desmodur N3600 (handelsübliches HDI- Trimerisat)	90,0	Acrylique 324 (handelsübliche Dispersion eines OH-funktionellen Acrylatharzes in organischen Lösemitteln, Acrylatharzgehalt: 60 Gew.-%)	18,70	1-Methoxypropylacetat	46,5
				Butylacetat 98-100%	30,0
Butylacetat 98-100%	10,0			Xylol	20,0
				Butylglycolacetat	2,0
		Uno TSA Acrylic (handelsübliche Dispersion eines OH-funktionellen Acrylatharzes in organischen Lösemitteln, Acrylatharzgehalt: 65 Gew.-%)	15,26	Ethyl-3-ethoxypropionat	1,5
		Disperbyk-180 (Netz- und Dispergieradditiv)	0,97		
		Aerosil R972 (hydrophobe pyrogene Kieselsäure)	0,32		
		Bentone 34, 100% (Rheologieadditiv)	0,24		
		Titan Rutil (Tiona 595)	39,04		
		Xylol	2,92		
		Butylacetat 98-100%	3,17		
		Mischlack auf Polyesterbasis	17,88		
		Solventnaphta 165/185	0,57		
		Acrylatbasierte ockerfarbene Tönpaste	0,78		
		Acrylatbasierte schwarze Tönpaste	0,15		

Tabelle 3: Zusammensetzung des eingesetzten Decklackes (Decklackkomponente, Härter, Verdünnung). Die Angabe Gew.-% ist jeweils auf die Gesamtmenge der Decklackkomponente, des Härters und der Verdünnung bezogen.

4. Untersuchung der Haftungseigenschaften

Die Haftungseigenschaften der hergestellten Beschichtungen wurden mittels Gitterschnitt (DIN 2409) einmal direkt nach der Applikation und einmal nach 16 stündiger Lagerung des beschichteten Substrates bei 40 °C untersucht.

Die Bewertung der Haftung erfolgte über ein Notensystem mit den Noten 0 bis 5, wobei die Note 0 für Beschichtungen vergeben wurde, die nach der Haftungsprüfung keine sichtbaren Spuren aufwiesen (sehr gute Haftung) und die Note 5 für

Beschichtungen vergeben wurde, die nach der Haftungsprüfung deutlich abgelöste Bereiche aufwiesen (ungenügende Haftung).

Tabelle 4 zeigt die Haftungseigenschaften der hergestellten Beschichtungen für unterschiedle Konzentrationen des Additivs. Demnach hat es keinen signifikanten Einfluss auf die Performance des Additivs, ob dieses in der Füllerkomponente oder im Verdünner eingesetzt wird. Zudem lässt sich durch den Einsatz des Additivs ein deutliche Verbesserung der Haftung erzielen.

Direkt nach Applikation			16 h nach Applikation bei 40°C		
Substrat	Gew.- % Additiv	Haftung	Substrat	Gew.- % Additiv	Haftung
Ohne Additiv	0	2	Ohne Additiv	0	3
Additiv im Verdünner	2	0,5	Additiv im Verdünner	2	0,5
	4	0		4	0,5
	6	0		6	0
Ohne Additiv	0	1	Ohne Additiv	0	3
Additiv in der Füllerkomponente	2	0	Additiv in der Füllerkomponente	2	0,5
	4	0,5		4	0
	6	0		6	0

10

Tabelle 4: Haftungseigenschaften des additvierten Füllers (Additiv befindet sich in der Füllerkomponente oder im Verdünner), direkt nach der Applikation und nach 16 stündiger Lagerung des beschichteten Substrates bei 40 °C.

15 Haftung nach Konstant-Klima-Test

Es wurden dieselben beschichteten Substrate wie oben bereits beschrieben hergestellt und anschließend einer Bewitterung in einer Klimakammer ausgesetzt (Konstant-Klima-Test gemäß DIN EN ISO 6270-2 CH). Dabei wurden die Proben 10 Tage in der Klimakammer bei 100 % Luftfeuchtigkeit und 40 °C gelagert. Anschließend wurde die Haftung der Proben 1 h, 3 h und 24 h nach Entnahme aus der Klimakammer mittels Dampfstrahltest (DIN EN ISO 66552) untersucht. Dabei wird ein Dampfstrahl eine Minute lang bei einer Temperatur von 60 °C mit 67 bar in

20

einer Entfernung von 10 cm senkrecht auf den Prüfkörper gerichtet. Von jeder Beschichtung wurden insgesamt 6 Proben hergestellt und jeweils einzeln untersucht. Anschließend wurde der Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Demnach hat es keinen signifikanten Einfluss auf die Performance des Additivs, ob dieses in der Füllerkomponente oder im Verdünner eingesetzt wird. Zudem lässt sich durch den Einsatz des Additivs eine deutliche Verbesserung der Haftung erzielen.

		Haftung		
Substrat	Gew.- % Additiv	1 h	3 h	24 h
Ohne Additiv	0	4	4	4
Additiv im Verdünner	2	3	3	3
	4	0	1	1
	6	0	0	0,5
Ohne Additiv	0	5	4	4
Additiv in der Füllerkomponente	2	2	3	1
	4	0,5	0,5	1
	6	0	0,5	0,5

Tabelle 5: Haftungseigenschaften des additivierten Füllers nach Belastung in einer Konstant-Klima-Kammer (Additiv befindet sich im Füller oder im Verdünner).

6. Einfluss der Lagerung

Die Füllerkomponente gemäß Tabelle 2 wurde wie oben beschrieben mit 5 % des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoesters (A) und alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoesters (B) bezogen auf die Gesamtmenge des Füllers additiviert. Die so erhaltene Füllerkomponente wurde bei Raumtemperatur für insgesamt sieben Monate gelagert. Nach einem, drei, fünf und sieben Monaten wurden, wie unter Punkt 3 beschrieben, entsprechende Substrate hergestellt. Diese wurden für 10 Tage in einer Konstant-Klima-Kammer wie unter Punkt 5 dargestellt gelagert und anschließend nach einer Regenerationszeit von 24 h die Haftung mittels Dampfstrahltest untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt. Demnach

lässt sich auch nach mehrmonatiger Lagerung der das Additiv enthaltenden Füllerkomponente keine Verschlechterung der resultierenden Haftungseigenschaften feststellen.

Zeit (Monate)	Additiv	Haftung
0	Ohne Additiv	3,0
	(A)	0,5
	(B)	0,5
1	Ohne Additiv	4,0
	(A)	0,5
	(B)	0,5
3	Ohne Additiv	4,0
	(A)	0,5
	(B)	0,5
5	Ohne Additiv	4,0
	(A)	0,0
	(B)	0,5
7	Ohne Additiv	3,0
	(A)	0,5
	(B)	0,5

5

Tabelle 6: Haftungseigenschaften des additivierten Füllers nach Belastung in einer Konstant-Kima-Kammer (verschiedene Monate); der Eintrag (B) bezieht sich auf den alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester (B) und der Eintrag (A) auf den alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester (A).

Patentansprüche

1. Lösemittelbasierter Füller, dadurch gekennzeichnet, dass dieser mindestens einen
 alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester enthält, welcher eine OH-Zahl von
 5 30 bis 160 mg KOH/g, einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-
 Doppelbindungsgehalt von 1 bis 3 mmol/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von
 1000 bis 3000 g/mol und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2800 bis 10000
 g/mol besitzt und wobei die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller
 alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf
 10 die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers beträgt.

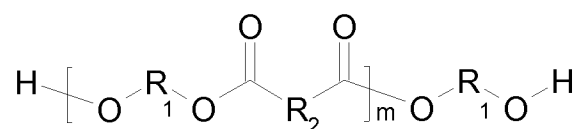
2. Lösemittelbasierter Füller nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
 mindestens eine alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester eine Säurezahl
 von 0 bis 10 mg KOH/g besitzt.

15

3. Lösemittelbasierter Füller nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch
 gekennzeichnet, dass zur Herstellung des besagten alpha,omega-
 hydroxyfunktionalisierten Oligoesters mindestens eine gesättigte lineare aliphatische
 Dicarbonsäure oder deren Anhydrid, mindestens eine einfach ungesättigte lineare
 20 aliphatische Dicarbonsäure oder deren Anhydrid und mindestens ein gesättigtes
 aliphatisches Diol eingesetzt wird.

4. Lösemittelbasierter Füller nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
 gekennzeichnet, dass die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller
 25 alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 1,5 bis 7,5 Gew.-% bezogen auf
 die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers beträgt.

5. Lösemittelbasierter Füller nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
 gekennzeichnet, dass der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester
 30 die folgende Strukturformel (I) besitzt:



(I)

wobei

- die $(m + 1)$ Reste R_1 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe der linearen oder cyclischen Alkylreste,
- 5 – die m Reste R_2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkyl- und Alkenylreste, wobei das Verhältnis von Alkyl- zu Alkenylresten gerade so gewählt ist, dass der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 3 mmol/g besitzt, und
- 10 – der Index m so gewählt ist, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des besagten alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) 1000 bis 3000 g/mol beträgt,

6. Lösemittelbasierter Füller nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die
15 $(m + 1)$ Reste R_1 ausgewählt sind aus der Gruppe der linearen Alkylreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.

7. Lösemittelbasierter Füller nach mindestens einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die m Reste R_2 ausgewählt sind aus der Gruppe der linearen
20 Alkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und der linearen Alkenylreste mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen.

8. Lösemittelbasierter Füller nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester
25 ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 1800 g/mol besitzt.

9. Lösemittelbasierter Füller nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 3000 bis 6000 g/mol besitzt.

30

10. Lösemittelbasierter Füller nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester eine OH-Zahl von 70 bis 150 mg KOH/g besitzt.

11. Lösemittelbasierter Füller nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1,4 bis 2,5 mmol/g besitzt.

5

12. Mehrschichtlackierung auf einem Substrat, umfassend in dieser Reihenfolge übereinanderliegend

(A) mindestens eine erste Lackschicht, welche aus der Applikation des lösemittelbasierten Füllers nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 resultiert, und

10

(B) mindestens eine Decklackschicht.

13. Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung auf einem Substrat, umfassend

15

(A) Aufbringen des lösemittelbasierten Füllers nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 auf einem Substrat, woraus eine erste Lackschicht resultiert,

(B) Trocknen der in (A) aufgetragenen Schicht,

(C) Aufbringen einer Decklackschicht,

(D) gemeinsames Härten der in (A) und (C) aufgetragenen Lackschichten.

20

14. Verwendung mindestens eines alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters zur Haftungsverbesserung in einem lösemittelbasierten Füller, wobei der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester eine OH-Zahl von 30 bis 160 mg KOH/g, einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 3 mmol/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 3000 g/mol und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2800 bis 10000 g/mol besitzt und wobei die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Füllers beträgt.

25

30

15. Verwendung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der besagte alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester zur Haftungsverbesserung in lösemittelbasierten Füllern bei der Reparaturlackierung oder der Lackierung von Nutzfahrzeugen eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/052460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D7/00
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,P	WO 2013/124322 A1 (BASF COATINGS GMBH [DE]) 29 August 2013 (2013-08-29) page 2, line 4 - page 4, line 30 page 5, line 10 - page 9, line 26 page 10, line 20 - page 13, line 30 page 16, line 10 - page 19, line 5 abstract; claims 1-8, 12-15; examples 1, 2 -----	1-15
X	JP 2010 227753 A (NIPPON PAINT CO LTD; MAZDA MOTOR) 14 October 2010 (2010-10-14) the whole document ----- -/--	1-15

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
- "E" earlier application or patent 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 17 March 2014	Date of mailing of the international search report 27/03/2014
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/EP2014/052460

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/046333 A1 (AKZO NOBEL COATINGS INT BV [NL]; VAN STEENIS DIRK JAN VINCENT CHRISTIA) 29 April 2010 (2010-04-29) page 2, line 13 - page 3, line 7 page 4, line 17 - page 5, line 27 page 8, line 28 - page 9, line 31 abstract; claims 1, 2, 7-10, 12-15; examples 1-6; tables 1-19 -----	1-15
X	EP 2 075 075 A2 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]; MAZDA MOTOR [JP]) 1 July 2009 (2009-07-01) paragraph [0007] - paragraph [0011] paragraph [0017] - paragraph [0028] paragraph [0035] - paragraph [0050] paragraph [0064] - paragraph [0073] paragraph [0105] - paragraph [0115] abstract; claims 1, 2; examples 1, 2; table 1 -----	1-15
X	US 2006/069202 A1 (BECKER WIEBKE [DE] ET AL) 30 March 2006 (2006-03-30) paragraph [0007] - paragraph [0022] paragraph [0026] - paragraph [0033] paragraph [0035] - paragraph [0042] paragraph [0061] - paragraph [0075] abstract; claims 1-4, 6-9; examples 1-6 -----	1-15
X	WO 03/029319 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; SCHWARTE STEPHAN [DE]; VESPER WILLI [DE]; ANAYA) 10 April 2003 (2003-04-10) page 2, line 15 - page 5, line 10 page 6, line 20 - page 9, line 27 page 15, line 16 - page 19, line 10 page 20, line 17 - page 21, line 30 abstract; claims 1, 4, 10-15, 18-22; examples 2, 4, 5 -----	1-15
X	WO 02/20637 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; LETTMANN BERNHARD [DE]; BORGHOLTE HARALD [DE];) 14 March 2002 (2002-03-14) page 3, line 9 - page 5, line 14 page 5, line 16 - page 7, line 21 page 8, line 11 - page 11, line 4 page 27, line 14 - page 29, line 13 page 29, line 15 - page 30, line 22 abstract; claims 1-5, 8-13, 16-21; example 1 -----	1-15
X	DE 199 24 172 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 30 November 2000 (2000-11-30) page 2, line 39 - page 3, line 2 page 3, line 33 - line 54 page 7, line 9 - page 8, line 40 abstract; claims 1, 4-9; examples 1, 2; tables 1-4 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/052460

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013124322	A1	29-08-2013	NONE
JP 2010227753	A	14-10-2010	JP 5171709 B2 JP 2010227753 A
WO 2010046333	A1	29-04-2010	AU 2009306509 A1 CN 102197059 A EP 2340268 A1 JP 2012506467 A KR 20110073604 A RU 2011120461 A US 2011212267 A1 WO 2010046333 A1
EP 2075075	A2	01-07-2009	CN 101474614 A EP 2075075 A2 JP 2009154050 A US 2009186228 A1
US 2006069202	A1	30-03-2006	AT 455159 T CA 2577788 A1 CN 101031624 A EP 1817386 A1 JP 5044407 B2 JP 2008514767 A US 2006069202 A1 WO 2006039430 A1
WO 03029319	A1	10-04-2003	AT 353086 T CA 2449210 A1 DE 10147546 A1 EP 1440101 A1 ES 2280586 T3 JP 4272992 B2 JP 2005504157 A US 2004198941 A1 WO 03029319 A1
WO 0220637	A1	14-03-2002	AT 310760 T AU 8405601 A BR 0113765 A DE 10044670 C1 DE 50108189 D1 EP 1315767 A1 ES 2254469 T3 MX PA03001544 A US 7049370 B2 US 2003181590 A1 WO 0220637 A1
DE 19924172	A1	30-11-2000	AT 254145 T AU 772342 B2 AU 4567200 A BR 0010952 A DE 19924172 A1 EP 1189962 A1 ES 2209873 T3 JP 5150023 B2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/052460

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 2003500498 A	07-01-2003
		JP 2012188666 A	04-10-2012
		KR 20020018673 A	08-03-2002
		MX 223257 B	05-10-2004
		PL 357346 A1	26-07-2004
		US 6652915 B1	25-11-2003
		WO 0071596 A1	30-11-2000
<hr/>			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09D7/00 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,P	WO 2013/124322 A1 (BASF COATINGS GMBH [DE]) 29. August 2013 (2013-08-29) Seite 2, Zeile 4 - Seite 4, Zeile 30 Seite 5, Zeile 10 - Seite 9, Zeile 26 Seite 10, Zeile 20 - Seite 13, Zeile 30 Seite 16, Zeile 10 - Seite 19, Zeile 5 Zusammenfassung; Ansprüche 1-8, 12-15; Beispiele 1, 2	1-15
X	JP 2010 227753 A (NIPPON PAINT CO LTD; MAZDA MOTOR) 14. Oktober 2010 (2010-10-14) das ganze Dokument	1-15
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
17. März 2014	27/03/2014	
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>WO 2010/046333 A1 (AKZO NOBEL COATINGS INT BV [NL]; VAN STEENIS DIRK JAN VINCENT CHRISTIA) 29. April 2010 (2010-04-29) Seite 2, Zeile 13 - Seite 3, Zeile 7 Seite 4, Zeile 17 - Seite 5, Zeile 27 Seite 8, Zeile 28 - Seite 9, Zeile 31 Zusammenfassung; Ansprüche 1, 2, 7-10, 12-15; Beispiele 1-6; Tabellen 1-19</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
X	<p>EP 2 075 075 A2 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]; MAZDA MOTOR [JP]) 1. Juli 2009 (2009-07-01) Absatz [0007] - Absatz [0011] Absatz [0017] - Absatz [0028] Absatz [0035] - Absatz [0050] Absatz [0064] - Absatz [0073] Absatz [0105] - Absatz [0115] Zusammenfassung; Ansprüche 1, 2; Beispiele 1, 2; Tabelle 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
X	<p>US 2006/069202 A1 (BECKER WIEBKE [DE] ET AL) 30. März 2006 (2006-03-30) Absatz [0007] - Absatz [0022] Absatz [0026] - Absatz [0033] Absatz [0035] - Absatz [0042] Absatz [0061] - Absatz [0075] Zusammenfassung; Ansprüche 1-4, 6-9; Beispiele 1-6</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
X	<p>WO 03/029319 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; SCHWARTE STEPHAN [DE]; VESPER WILLI [DE]; ANAYA) 10. April 2003 (2003-04-10) Seite 2, Zeile 15 - Seite 5, Zeile 10 Seite 6, Zeile 20 - Seite 9, Zeile 27 Seite 15, Zeile 16 - Seite 19, Zeile 10 Seite 20, Zeile 17 - Seite 21, Zeile 30 Zusammenfassung; Ansprüche 1, 4, 10-15, 18-22; Beispiele 2, 4, 5</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
X	<p>WO 02/20637 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; LETTMANN BERNHARD [DE]; BORGHOLTE HARALD [DE];) 14. März 2002 (2002-03-14) Seite 3, Zeile 9 - Seite 5, Zeile 14 Seite 5, Zeile 16 - Seite 7, Zeile 21 Seite 8, Zeile 11 - Seite 11, Zeile 4 Seite 27, Zeile 14 - Seite 29, Zeile 13 Seite 29, Zeile 15 - Seite 30, Zeile 22 Zusammenfassung; Ansprüche 1-5, 8-13, 16-21; Beispiel 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-15

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 24 172 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 30. November 2000 (2000-11-30) Seite 2, Zeile 39 - Seite 3, Zeile 2 Seite 3, Zeile 33 - Zeile 54 Seite 7, Zeile 9 - Seite 8, Zeile 40 Zusammenfassung; Ansprüche 1, 4-9; Beispiele 1, 2; Tabellen 1-4 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052460

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013124322	A1	29-08-2013	KEINE
JP 2010227753	A	14-10-2010	JP 5171709 B2 JP 2010227753 A
WO 2010046333	A1	29-04-2010	AU 2009306509 A1 CN 102197059 A EP 2340268 A1 JP 2012506467 A KR 20110073604 A RU 2011120461 A US 2011212267 A1 WO 2010046333 A1
EP 2075075	A2	01-07-2009	CN 101474614 A EP 2075075 A2 JP 2009154050 A US 2009186228 A1
US 2006069202	A1	30-03-2006	AT 455159 T CA 2577788 A1 CN 101031624 A EP 1817386 A1 JP 5044407 B2 JP 2008514767 A US 2006069202 A1 WO 2006039430 A1
WO 03029319	A1	10-04-2003	AT 353086 T CA 2449210 A1 DE 10147546 A1 EP 1440101 A1 ES 2280586 T3 JP 4272992 B2 JP 2005504157 A US 2004198941 A1 WO 03029319 A1
WO 0220637	A1	14-03-2002	AT 310760 T AU 8405601 A BR 0113765 A DE 10044670 C1 DE 50108189 D1 EP 1315767 A1 ES 2254469 T3 MX PA03001544 A US 7049370 B2 US 2003181590 A1 WO 0220637 A1
DE 19924172	A1	30-11-2000	AT 254145 T AU 772342 B2 AU 4567200 A BR 0010952 A DE 19924172 A1 EP 1189962 A1 ES 2209873 T3 JP 5150023 B2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052460

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		JP 2003500498 A	07-01-2003
		JP 2012188666 A	04-10-2012
		KR 20020018673 A	08-03-2002
		MX 223257 B	05-10-2004
		PL 357346 A1	26-07-2004
		US 6652915 B1	25-11-2003
		WO 0071596 A1	30-11-2000
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			