

(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
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/011972 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 67/00**,
C09D 5/28, 167/00, 175/00, 179/00

MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08008

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2002 (18.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 37 507.7 31. Juli 2001 (31.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WAMPRECHT,**
Christian [DE/DE]; Regattastr. 20, 41472 Neuss (DE).
FÜSSEL, Christian [DE/DE]; Ludwig-Jahn-Str. 49,
47918 Tönisvorst (DE). **BAUMBACH, Beate** [DE/DE];
Heymannstr. 34, 51373 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING AGENT, METHOD OF PRODUCTION AND USE THEREOF FOR GENERATION OF STRUCTURED
PAINTED SURFACES

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL, EIN VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND DESSEN VERWEN-
DUNG ZUR ERZEUGUNG VON STRUKTURIERTEN LACKOBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a coating agent, method for production and use thereof for generation of structured painted
surfaces on heat-resistant substrates, based on binding agents with hydroxy groups, cross-linking substances and particular amino
compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, ein Verfahren zu dessen Herstellung und
dessen Verwendung zur Erzeugung von strukturierten Lackoberflächen auf beliebigen hitzeresistenten Substraten auf Basis von hy-
droxylgruppenhaltigen Bindemitteln, Vernetzersubstanzen und bestimmten Aminverbindungen.



WO 03/011972 A1

**Beschichtungsmittel, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen
Verwendung zur Erzeugung von strukturierten Lackoberflächen**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Erzeugung von strukturierten Lackoberflächen auf beliebigen hitzeresistenten Substraten auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln, Vernetzersubstanzen und bestimmten Aminverbindungen.

10 Metall- und Kunststoffoberflächen, z. B. im Automobilbereich, werden vielfach mit strukturgebenden, gegebenenfalls auch mattierenden Lacken beschichtet, um strukturierte Oberflächen zu erzielen.

15 In Farbe & Lack 7/2000 werden auf Seite 51 Musterlösungen zur Formulierung von Strukturlacken auf Basis von Polyolen (z. B. Polyesterpolyole) und Vernetzern (z. B. Polyisocyanate) gemäß dem Stand der Technik veröffentlicht. Als Additive werden dabei in der Regel Antiabsetzmittel (z. B. Bentone), Thixotropierungs- und Verdickungsmittel sowie Silikonöle als Effektgeber eingesetzt. Zur Beschleunigung der Vernetzung sollten Katalysatoren (z. B. Dibutylzinndilaurat) zugegeben werden.

20 Es ist weiterhin bekannt, organische Lösemittel enthaltende Beschichtungszusammensetzungen auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln und Polyisocyanatvernetzern, welche pulverförmige Strukturmittel enthaltende pastenförmige Additive sowie Mattierungsmittel enthalten, zum Erzielen von strukturierten Oberflächen auf z. B. Kunststoffteilen an Automobilen, insbesondere zur Autoreparaturlackierung einzusetzen. Dabei wird als Struktur gebendes Mittel beispielsweise gemahlenes Polypropylen eingesetzt. Als Mattierungsmittel kann beispielsweise Kieselsäure dienen. Mit Hilfe der Mattierungsmittel wird die die strukturierte Oberfläche erzielende Beschichtungszusammensetzung auf den Glanzgrad der Kunststoffoberfläche eingestellt. Um eine gute Haftung auf der Kunststoffoberfläche zu gewährleisten, werden elastifizierende Bindemittel eingesetzt. Problematisch ist bei

25

30

diesen Systemen, dass angetrocknete Partikel vom Dosenrand der jeweiligen Embalgagen zurück in den Lack fallen können und als sogenannte Stippen zu Verarbeitungsstörungen und Lackierfehlern führen können. Ein Absieben dieser angetrockneten Produktpartikel ist nicht möglich, weil ansonsten das pulverförmige Strukturmittel mit entfernt würde.

Eine Verbesserung bezüglich dieses Problems wird durch ein Verfahren der DE-A 43 17 784 beschrieben, wonach ein pulverförmiges Strukturbindemittel erst unmittelbar vor der Applikation dem Lack zugemischt wird.

Die DE-A 43 38 265 beschreibt die Beschichtung bandförmiger Substrate im Coil Coating Verfahren mit Überzugsmitteln auf Lösemittelbasis, die hochvernetzte Polymerpulver, sogenannte Mikrogele, enthalten. Durch den Einsatz dieser Pulver werden besondere Oberflächeneffekte erzielt.

Aufgabe der Erfindung ist es, Beschichtungsmittel, dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Erzeugung von strukturierten Lackoberflächen bereit zu stellen, bei denen auf die Einarbeitung von speziellen strukturgebenden pulverförmigen Hilfsmittel verzichtet werden kann.

Es hat sich gezeigt, dass diese Aufgabe durch die Bereitstellung der nachfolgend näher beschriebenen Beschichtungsmittel erfolgreich gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind Beschichtungsmittel auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln, Vernetzersubstanzen, Aminverbindungen und gegebenenfalls weiteren OH-funktionellen Substanzen, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthalten:

- A) 45 bis 97,45 Gew.-Teile einer hydroxylgruppenhaltigen Polyesterkomponente,
- B) 2,5 bis 50 Gew.-Teile einer Vernetzerkomponente auf der Basis von Aminoplastharzen und/oder blockierten Polyisocyanaten,

- 3 -

- C) 0,05 bis 5,0 Gew.-Teile einer organischen Verbindung mit mindestens einer tertiären Aminogruppe und
- D) 0 bis 20 Gew.-Teile mindestens einer weiteren OH-funktionellen Komponente,

5

sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zuschlagstoffe.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel:

- 10 A) 50 bis 97 Gew.-Teile einer hydroxylgruppenhaltigen Polyesterkomponente,
- B) 2,95 bis 45,5 Gew.-Teile einer Vernetzerkomponente auf der Basis von Aminoplastharzen und/oder blockierten Polyisocyanaten,
- C) 0,05 bis 4,5 Gew.-Teile einer organischen Verbindung mit mindestens einer tertiären Aminogruppe und
- 15 D) 0 bis 15 Gew.-Teile mindestens einer weiteren OH-funktionellen Komponente,

sowie 0 bis zu 200 Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe A) bis D) an Hilfs- und Zuschlagstoffen.

20

Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel

- A) 70 bis 96,5 Gew.-Teile einer hydroxylgruppenhaltigen Polyesterkomponente,
- B) 3,4 bis 26 Gew.-Teile einer Vernetzerkomponente auf der Basis von Aminoplastharzen und/oder blockierten Polyisocyanaten,
- 25 C) 0,1 bis 4 Gew.-Teile einer organischen Verbindung mit mindestens einer tertiären Aminogruppe und
- D) 0 bis 10 Gew.-Teile mindestens einer weiteren OH-funktionellen Komponente,

30

sowie 0 bis 200 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe A) bis D) an Hilfs- und Zuschlagstoffen.

5 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel und entsprechender gebrauchsfertiger Lacke auf Basis dieser Beschichtungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten A) bis C) und gegebenenfalls D) miteinander gemischt werden und gegebenenfalls Hilfs- und Zuschlagstoffe wie Lackbestandteile, wie z. B. Pigmente und/oder Füllstoffe sowie Additive und Lösemittel, zugesetzt und zu einem verarbeitungsfertigen Lack
10 formuliert werden.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in einem Verfahren zur Herstellung von strukturierten Beschichtungen auf beliebigen hitzeresistenten Substraten, dadurch gekennzeichnet,
15 dass das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel oder ein Lack auf Basis des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels durch übliche Methoden, wie z. B. Spritzen, Tauchen, Fluten, Walzen, Streichen usw. auf ein beliebiges hitzeresistentes Substrat appliziert und der Lackfilm anschließend bei Temperaturen von 90 bis 500 °C, vorzugsweise 110 bis 400 °C eingebrannt wird.

20 Bei der im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthaltenen hydroxyfunktionellen Polyesterkomponente A) handelt es sich um mindestens einen hydroxyfunktionellen Polyester mit einer Hydroxylzahl von 20 bis 240 mg KOH/g, vorzugsweise 25 bis 200 mg KOH/g und besonders bevorzugt 30 bis 160 mg KOH/g.
25 Die Säurezahl liegt unter 30 mg KOH/g, vorzugsweise unter 25 mg KOH/g und besonders bevorzugt unter 20 mg KOH/g. Die Glasübergangstemperatur der Polyesterkomponente a) liegt bei -60 bis +100 °C, vorzugsweise -50 bis +80 °C und besonders bevorzugt -40 bis +70 °C. Das zahlengemittelte Molekulargewicht der Polyesterpolyole liegt bei ca. 500 bis 50000 g/mol, vorzugsweise bei ca. 600 bis
30 30000 g/mol und besonders bevorzugt bei ca. 700 bis 20000 g/mol.

Bei der Herstellung der hydroxyfunktionellen Polyester können insgesamt 6 Gruppen von Monomerbestandteilen zur Anwendung kommen:

- 1) (Cyclo)Alkandiole (d. h. zweiwertige Alkohole mit (cyclo)aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen) des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 286, wie z. B. Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexan-1,4-dimethanol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, Ethersauerstoff enthaltende Diole, wie z. B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylen-, Polypropylen- oder Polybutylenglykole mit einem maximalen Molekulargewicht von ca. 2000, vorzugsweise ca. 1000 und besonders bevorzugt ca. 500. Umsetzungsprodukte der zuvor genannten Diole mit ϵ -Caprolacton können ebenfalls als Diole zum Einsatz gelangen.
- 2) Drei- und höherwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 92 bis 254, wie z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.
- 3) Monoalkohole wie z. B. Ethanol, 1- und 2-Propanol, 1- und 2-Butanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol.
- 4) Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride des Molekulargewichtsbereichs 98 bis ca. 600, wie z. B. Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Adipinsäure, Dodecandisäure, hydrierte Dimerfettsäuren.
- 5) Höherfunktionelle Carbonsäuren bzw. deren Anhydride wie z. B. Trimellitsäure und Trimellitsäureanhydrid.
- 6) Monocarbonsäuren, wie z. B. Benzeosäure, Cyclohexancarbonsäure, 2-Ethylhexansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, natürliche und synthetische Fettsäuren.

Die Herstellung der Polyester A) erfolgt in an sich bekannter Weise nach Methoden wie sie beispielsweise in „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“, Verlag Chemie Weinheim, 4. Auflage (1980), Band 19, Seiten 61 ff. oder H. Wagner und H. F. Sarx, „Lackkunstharze“, Carl Hanser Verlag, München (1971), Seiten 86 bis 152 ausführlich beschrieben sind.

Die Veresterung erfolgt, gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen Menge eines üblichen Veresterungskatalysators, wie z. B. Säuren, Basen oder Übergangsmetallverbindungen, z. B. Titantrabutylat oder Dibutylzinnoxid, bei Veresterungstemperaturen von 80 bis 260°C, vorzugsweise 120 bis 250°C und besonders bevorzugt 160 bis 240°C. Die Veresterungsreaktion wird so lange durchgeführt, bis die angestrebten Werte für die Hydroxyl- und Säurezahl erreicht sind. Die Polyesterpolyole werden nach der Kondensationsreaktion in geeigneten Lösungsmitteln gelöst. Als solche kommen beispielsweise in Betracht: Ester, wie z. B. Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Diethylenglykolmonomethyletheracetat; Ketone, wie z. B. Methylethylketon, Methylisobutylketon, Methylamylketon; Aromaten, wie z. B. Toluol und Xylol sowie die in der Lackchemie üblichen höhersiedenden Kohlenwasserstoffgemische.

Die Vernetzerkomponente B) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels besteht aus mindestens einem Aminoplastharz und/oder mindestens einem blockierten Polyisocyanat. Als Aminoplastharze sind beispielsweise Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte anzusehen. Geeignete Melaminharze sind alle herkömmlichen nicht veretherten oder mit gesättigten Monoalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensate, wie sie z. B. in der FR-PS 943 411 oder bei D. H. Solomon, The Chemistry of Organic Film Formers, 235 – 240, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967, beschrieben sind. Die Melaminharze können jedoch auch ganz oder teilweise durch andere vernetzende Aminoplasten, wie sie z. B. in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/2, Teil 2, 4. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, 319 ff. beschrieben sind, ersetzt werden.

Falls es sich um witterungsbeständige Lackanwendungen handelt, sind blockierte Polyisocyanate auf Basis aromatischer Polyisocyanate ungeeignet. Für Anwendungen, bei denen jedoch keine besonders hohen Ansprüche an die Lichtechtheit der Beschichtungen gestellt werden, können durchaus blockierte Polyisocyanate in Betracht kommen, die auf aromatischen Polyisocyanaten basieren, wie z. B. 2,4-Diisocyanatotoluol und seine Gemische mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, an 2,6 Diisocyanatotoluol. Vorzugsweise kommen jedoch solche blockierten Polyisocyanate in Betracht, die auf lichtechten, aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Polyisocyanaten basieren, wie z. B. 1,6-Diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,3- und 1,4-Cyclohexandiisocyanat, Tetramethylcyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan usw. bzw. deren Gemische in Betracht. Aber auch daraus hergestellte chemische Modifizierungen mit vorzugsweise Biuret-, Allophanat-, Urethangruppen, Uretidion- und Isocyanurat- und/oder Iminooxadiazindionstrukturen können nach reversibler Blockierung der noch freien Isocyanatgruppen als Vernetzungskomponenten eingesetzt werden. Solche Isocyanuratgruppen aufweisende Basisverbindungen sind beispielsweise in den Patentschriften DE-A 1090196, EP-A 0 003 505, DE-A 1101 394, US-A 3 358 010, US-A 3 903 127, US-A 4 324 879, US-A 4 288 586, DE-A 3 100 262, DE-A 3 100 263, DE-A 3 033 860 und DE-A 3 144 672 beschrieben.

Zur Herstellung der reversibel blockierten Polyisocyanatkomponente B) werden die Basispolyisocyanate oder Mischungen derselben vorzugsweise mit Blockierungsmitteln wie z. B. ϵ -Caprolactam, Acetonoxim, Butanonoxim, Cyclohexanonoxim, Malonsäurediethylester und Acetessigsäurediethylester, umgesetzt, so dass im Regelfall eine vollständige Blockierung der freien Isocyanatgruppen erreicht wird.

Die Blockierungsreaktion der freien Isocyanatgruppen mit ϵ -Caprolactam oder Butanonoxim erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 bis 130 °C, wie z. B. in der DE-A 3

004 876 beschrieben. Dabei können auch Katalysatoren, z. B. Organozinnverbindungen, in Mengen zwischen 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, eingesetzt werden.

- 5 Die Blockierungsreaktion mit Malonestern bzw. Acetessigsäureestern geschieht in an sich bekannter Weise (vgl. DE-A 2 342 603 oder 2 550 156) mit Hilfe basischer Katalysatoren, wie z. B. Natriumphenolat, Natriummethylat oder anderen Alkali-Alkoholaten. Auch andere organische Alkali-Verbindungen, wie z. B. Natriummalonat, kommen in Betracht. Die Katalysatoren werden in einer Menge von 0,01 % bis
- 10 2 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionskomponenten, eingesetzt. Die Einsatzmenge an Dialkylmalonat sollte mindesten 1 Mol pro Isocyanatäquivalent betragen; es ist jedoch zweckmäßig, einen 5 bis 20 %igen Überschuss an Blockierungsmittel zu verwenden.
- 15 Grundsätzlich ist es auch möglich, ein der Definition B) entsprechendes, jedoch unblockiertes Polyisocyanat nur teilweise zu blockieren, so dass beispielsweise 40 bis 90 % der Isocyanatgruppen in blockierter Form vorliegen und anschließend das teilblockierte Polyisocyanat in einem Polyol der als Komponente A) geeigneten Art umzusetzen. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kombinationen A) bis C) und
- 20 gegebenenfalls D) kann analog hierzu, nicht nur wie nachstehend beschrieben durch Abmischen der Einzelkomponenten, sondern auch dergestalt erfolgen, dass man unblockierte Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische teilblockiert, so dass noch beispielsweise bis zu 30 % der Isocyanatgruppen in freier Form vorliegen, und anschließend eine solche Menge der als Komponente A) geeigneten Polyesterpolyole
- 25 hinzufügt, dass nach der spontan ablaufenden Additionsreaktion zwischen den freien Isocyanatgruppen und einem Teil der Hydroxylgruppen des Polyesterpolyols ein Gemisch aus blockierten Polyisocyanaten und überschüssigem Polyesterpolyol A) vorliegt, für welches das Äquivalentverhältnis von blockierten Polyisocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen innerhalb des erfindungswesentlichen Bereichs von 0,6 : 1 bis
- 30 2 : 1 liegt. In einem solchen Falle bestünde die Komponente B) aus besagtem Umsetzungsprodukt zwischen teilblockiertem Polyisocyanat und dem genannten Polyester-

polyol. Die Blockierungsreaktion kann lösungsmittelfrei oder in Anwesenheit eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels erfolgen. Solche Lösemittel sind oben schon genannt worden.

- 5 Die Aminkomponente C) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel besteht aus mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens einer tertiären Aminogruppe und gegebenenfalls weiteren funktionellen Gruppen. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise tertiäre aliphatische Amine, wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Triisopropylamin, Diisopropylethylamin, Tri-n-butylamin, Triisobutylamin, Tri-n-pentylamin, Triisopentylamin, Tri-n-hexylamin, 10 1,1-Dimethoxy-N,N-dimethylmethanamin, Tribenzylamin, Tri-n-octylamin, Tri-n-decylamin, Di-n-decylmethylamin, Tris-(2-ethylhexyl)-amin, Tri-n-dodecylamin, Di-n-dodecylmethylamin, usw., tertiäre cycloaliphatische Amine, wie z. B. N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylcyclohexylamin, N,N-Dicyclohexylmethylamin, N,N-Dicyclohexylethylamin usw.; hydroxyfunktionelle tertiäre aliphatische Amine, 15 wie z. B. N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, N,N-Di-n-propylethanolamin, N,N-Diisopropylethanolamin, N,N-Di-n-butylethanolamin, N,N-Diisobutylethanolamin usw.; hydroxyfunktionelle tertiäre cycloaliphatische Amine, wie z. b. N-Cyclohexyl-N-methylethanolamin, N-Cyclohexyl-N-ethylethanolamin, N,N-Di-cyclohexylethanolamin usw.; Verbindungen, bei denen die tertiäre Aminogruppe Teil eines Ringsystems ist, wie z. B. 1-Methylpyrrolidin, 1-Ethylpyrrolidin, N-(2-Hydroxyethyl)-pyrrolidin, 1-Methylpiperidin, 1-Ethylpiperidin, N-(2-Hydroxyethyl)-piperidin, 1-Methyl-4-piperidon, N,N-Dimethylpiperazin, 1,4,5,6-Tetrahydro-1,2-dimethylpyrimidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, 2,3,4,6,7,8-Hexahydropyrrolo[1,2-a]pyrimidin, 2,3,4,6,7,8,9,10-Octahydropyrimidin[1,2-a]azepin, 25 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, N-Methylmorpholin, N-(2-Hydroxyethyl)-morpholin, N-(2-Hydroxypropyl)-morpholin, 1,2-Dimorpholinoethan usw..
- 30 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können neben den wesentlichen Bindemittelkomponenten A) bis C) die weitere Bindemittelkomponente D) und noch

weitere, in der Lackindustrie übliche, Hilfs- und Zusatzmittel (Zuschlagstoffe) enthalten. Zur Bindemittelkomponente D) gehören beispielsweise andere, nicht der Beschreibung von A) entsprechende, aus der Polyurethanlacktechnologie bekannte organische Polyhydroxylverbindungen, wie beispielsweise übliche Polyester-, Polyether-, Polycarbonat- oder vorzugsweise Polyacrylatpolyole. Diese Polyacrylatpolyole sind z. B. in Lacklösemitteln der oben genannten Art lösliche Copolymerisate von hydroxyfunktionellen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Hydroxyethyl- und/oder Hydroxypropyl(meth) acrylat mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren, wie z. B. Methylmethacrylat, Styrol, Acrylsäure, Ethylacrylat, Butylacrylat, Acrylnitril oder Gemische derartiger Monomeren. Die Verwendung derartiger, nicht der Definition von A) entsprechender Polyhydroxylverbindungen erfolgt jedoch allenfalls, wenn überhaupt, in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung. Im Falle der Mitverwendung derartiger Polyhydroxylverbindungen muss selbstverständlich die Menge der Vernetzerkomponente B) innerhalb der oben angegebenen Grenzen entsprechend erhöht werden, insbesondere bei Mitverwendung von blockierten Polyisocyanaten als Komponente B) muss deren Menge so bemessen werden, dass das Äquivalentverhältnis von blockierten Polyisocyanaten zu Hydroxylgruppen bei mindestens 0,6 : 1 liegt. Die Mitverwendung der nicht der Definition von A) entsprechenden Polyole ist jedoch nicht bevorzugt.

Weitere Hilfs- und Zusatzmittel (Zuschlagstoffe) sind die üblichen Lösungsmittel eines mindestens bei 75 °C liegenden Siedepunkts bzw. eines oberhalb 75 °C liegenden Siedebereichs. Die obere Grenze des Siedepunkts bzw. Siedebereichs der zum Einsatz gelangenden Lösungsmittel ist von den jeweiligen Einbrennbedingungen abhängig. Je höher die Einbrenntemperatur ist, desto höher sollten auch die Siedetemperaturen bzw. Siedebereiche der zu verwendenden Lösungsmittel liegen. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise folgende in Frage: Aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Toluol, Xylol, Tetralin, Cumol, sowie technische Gemische von Aromaten mit engen Siedeintervallen, z. B. ®Sovesso 100, 150 und 200 der Fa. Exxon; Ketone, wie z. B. Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Isophoron, Cyclo-

hexanon und Ester, wie z. B. Essigsäure-n-hexylester, Ethylglykolacetat, Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropylacetat oder Gemische derartiger Lösungsmittel.

Die Lösungsmittel können entweder, wie bereits ausgeführt, bei der Herstellung der Polyole A) bzw. D), bei der Herstellung der Vernetzerharze B), als Löse- oder Verdünnungsmittel für die tertiäre Aminkomponente C) oder auch zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt zugesetzt werden.

Weitere gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln vorliegende Hilfs- und Zusatzmittel sind beispielsweise Weichmacher der bereits beispielhaft genannten Art, Pigmente, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel, Lichtschutzmittel, UV-Absorber oder die Vernetzungsreaktion beschleunigende Katalysatoren.

Die Aushärtung von Polyester/Aminoplast-Bindemitteln wird bekanntlich durch Säurezusatz beschleunigt. Bei Verwendung von Polyestern mit nicht ausreichend hohen Säurezahlen können den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln saure Katalysatoren zugesetzt werden. So wird z. B. die Aushärtung bei Zusatz von 0,5 Gew.-% p-Toluolsulfonsäure, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und B), stark beschleunigt. Es ist auch möglich, Polyestern niedriger Säurezahlen etwa 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Polyester, eines Anhydrids einer relativ sauren Dicarbonsäure, z. B. Maleinsäureanhydrid, zuzusetzen, um die Säurezahl nachträglich zu erhöhen und so auch ohne Zusatz saurer Katalysatoren die Einbrenntemperaturen zu senken, bzw. die Einbrennzeiten zu verkürzen.

Bei Einsatz von blockierten Polyisocyanaten als Vernetzerkomponente B) können z. B. die üblichen aus der Polyurethanchemie bekannten zinnhaltigen Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat, als Hilfsmittel zur Beschleunigung der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel stellen bei Raumtemperatur flüssige und lagerstabile Gemische dar und können wie zuvor beschrieben durch weitere Zusätze zu erfindungsgemäß verarbeitbaren Lacken formuliert werden.

- 5 Bei der erfindungsgemäßen Verwendung zur Herstellung von strukturierten Beschichtungen unter Einsatz von Lacken auf Basis der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden diese nach an sich bekannten Applikationsmethoden, beispielsweise durch Spritzen, Tauchen, Fluten oder mit Hilfe von Walzen oder Rakeln auf beliebige hitzeresistente Substrate ein- oder mehrschichtig aufgetragen.

10

- Die Lacke auf Basis der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich zur Herstellung sowohl von pigmentierten als auch klaren Überzügen auf Metallen, hitzeresistenten Kunststoffen, gegebenenfalls Holz, Keramik, mineralische Untergründe oder Glas. Besonders gut geeignet sind die Lacke auf Basis der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Herstellung von Überzügen auf Aluminium und Stahlbändern, die nach dem automatischen Bandlackierverfahren beschichtet werden und als Fahrzeugkarosserien, Gehäuse für Maschinen und Haushaltsgeräte, Verkleidungsbleche, Fässer oder Container Verwendung finden. Die zu beschichtenden Substrate können vor der Beschichtung mit geeigneten Grundierungen versehen sein.

20

- Bei der erfindungsgemäßen Verwendung wird die Menge der eingesetzten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel im allgemeinen so bemessen, dass Trockenschichtdicken von 5 bis 50 µm, vorzugsweise 10 bis 45 µm und besonders bevorzugt 15 bis 40 µm vorliegen. Es ist jedoch auch möglich, dickere Schichten herzustellen.

25

- Die Aushärtung der Lacke auf Basis der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erfolgt je nach Anwendung in einem Temperaturbereich von 90 bis 500 °C, vorzugsweise 110 bis 400 °C und in einer Zeit von 45 bis 0,25 Minuten, vorzugsweise von 35 bis 0,50 Minuten. Die ausgehärteten Überzüge weisen eine fein strukturierte Oberfläche mit hervorragenden lacktechnischen Eigenschaften auf, wie z. B. gute Lösemittelbeständigkeit und hohe Elastizität, wobei insbesondere die schöne, fein

30

- 13 -

gerunzelte bzw. genarbte Oberflächenstruktur für dekorative Beschichtungen hervorzuheben ist.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sowie deren Einsatzmöglichkeiten bei der Herstellung von dekorativen Beschichtungen werden in den nachfolgenden
5 Beispielen näher erläutert. Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

Herstellung eines aromatischen Polyesterpolyols A1) mit geringer OH-Zahl

10 1392 g Neopentylglykol, 588 g Hexandiol-1,6, 85 g Trimethylolpropan, 674 g Phthalsäureanhydrid und 0,45 g [®]Fascat 4100¹⁾ werden in einen 5-l-Rührkessel, der mit einem Rührer, einer Destillationsbrücke mit Kolonne und mit einem Stickstoff-einleitungsrohr ausgerüstet ist, eingewogen und auf 125°C erwärmt. Während der Aufheizphase wird das einfache Kesselvolumen Stickstoff/h durchgeleitet. Bei
15 125°C werden 1857 g Isophthalsäure und 294 g Adipinsäure zugegeben. Der Stickstoffstrom wird auf das doppelte Kesselvolumen/h gesteigert und unter einer Kopftemperaturbegrenzung von max. 105°C auf 220°C aufgeheizt. Dabei wird das Reaktionswasser größtenteils abgespalten, wobei gegen Ende eine Sumpftemperatur von 220°C erreicht wird. Es wird bei 220°C so lange kondensiert, bis eine Säurezahl
20 von ≤ 3 mg KOH/g erreicht ist. Es resultieren ca. 4500 g eines Polykondensationsproduktes mit einer Säurezahl von 2,8 mg KOH/g und einer OH-Zahl von 38 mg KOH/g. Zu 2700 g dieses Harzes werden unter Rühren 1800 g [®]Solvesso 100²⁾ gegeben. Es resultiert eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 60,4 Gew.-% und einer Viskosität von 1644 mPas, gemessen bei 23°C im Rotationsviskosimeter
25 der Fa. Haake (Rotovisko RV 20).

¹⁾Elf Atochem Deutschland GmbH, Düsseldorf

²⁾Deutsche Exxon, Köln

Beispiel 2

Herstellung eines aromatische Polyesterpolyols A2) mit mittlerer OH-Zahl

Unter den Bedingungen gemäß Beispiel 1 werden 88 g Propandiol-1,2, 1720 g Neopentylglykol, 427 g Trimethylolpropan, 989 g Adipinsäure und 1939 g Isophthalsäure umgesetzt, jedoch ohne Katalysator und bei 210 °C. Es resultieren ca. 4500 g eines Polykondensationsharzes mit eine Säurezahl von 1,8 mg KOH/g und einer OH-Zahl von 82 mg KOH/g. Zu 2925 g dieses Harzes werden unter Rühren 1575 g eines Lösemittelgemischs aus 9 Teilen [®]Solvesso 100²⁾ und 1 Teil Isobutanol gegeben. Es resultiert eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 65,2 Gew.-% und einer Viskosität von 2850 mPas, gemessen bei 23°C im Rotationsviskosimeter der Fa. Haake (Rotovisko RV 20).

Beispiel 3

Herstellung eines aromatenfreien Polyesterpolyols A3) mit mittlerer OH-Zahl

Unter den Bedingungen von Beispiel 1 werden 103 g Propandiol-1,2, 2167 g Neopentylglykol, 273 g Trimethylolpropan, 1152 g Adipinsäure und 1334 g Maleinsäureanhydrid umgesetzt, jedoch ohne Katalysator und bei 180 °C. Es wird so lange kondensiert, bis die Säurezahl zwischen 5 und 7 mg KOH/g liegt. Es resultieren ca. 4500 g eines Polykondensationsharzes mit einer Säurezahl von 5,9 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 91 mg KOH/g. Zu 3000 g dieses Harzes werden unter Rühren 1000 g [®]Solvesso 100²⁾ gegeben. Es resultiert eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 75,3 Gew.-% und einer Viskosität von 3970 mPas, gemessen bei 23°C im Rotationsviskosimeter der Fa. Haake (Rotovisko RV 20).

Verwendungsbeispiele (Anwendungsbeispiele)

Bei den nachfolgenden Verwendungs(anwendungs)beispielen werden nach üblichen Methoden der Lacktechnologie pigmentierte Coil Coating Lacke hergestellt und unter üblichen Coil Coating Bedingungen auf Prüfbleche appliziert und ausgehärtet. Neben den üblichen Lackeigenschaften für diese Anwendung, wie z. B. die Lösemittelbeständigkeit, die Flexibilität, und die Filmhärte, wurde vorallem die Oberflächenstruktur der Beschichtungen beurteilt. Einen Eindruck, wie die gewünschte Oberflächenstruktur vorteilhaft auszusehen hat, zeigt Figur 1, die Abbildung eines Fotos eines entsprechend beschichteten Prüfbleches..

Beispiel 4

Weißer Coil Coating Decklack auf Basis des Polyesters A1).

Es wurde ein Mahlgut nach folgender Perlmühlenformulierung hergestellt:

- 9,77 Gew.-Teile Polyester A1)
- 0,20 Gew.-Teile ®Cymel 303³⁾
- 0,03 Gew.-Teile N,N-Dimethylcyclohexylamin
- 2,51 Gew.-Teile Methoxypropylacetat
- 5,01 Gew.-Teile ®Solvesso 200 S²⁾
- 28,27 Gew.-Teile Titandioxid ®Tronox R-KB-4⁴⁾

Das Mahlgut wurde mit Siliquarzperlen vom Durchmesser 2mm in einer Perlmühle ca. 30 Minuten dispergiert. Danach wurde das Mahlgut durch Sieben von den Glasperlen abgetrennt. Unter Rühren wurden die folgenden Lackkomponenten zugegeben (Auflackung):

- 31,71 Gew.-Teile Polyester A1)
- 3,60 Gew.-Teile ®Cymel 303³⁾
- 0,09 Gew.-Teile N,N-Dimethylcyclohexylamin
- 0,30 Gew.-Teile ®Catalyst 1786 B⁵⁾, 50%ig in ®Solvesso 200 S²⁾

- 17 -

1,42 Gew.-Teile [®]Acronal 4F⁶⁾, 50%ig in [®]Solvesso 200 S²⁾

17,09 Gew.-Teile [®]Solvesso 200 S²⁾

100,00 Gew.-Teile (Perlmühlenformulierung + Auflackung)

- 5 Der erhaltene Lack wurde mit weiterem Lösemittel [®]Solvesso 200 S auf eine Verarbeitungviskosität von ca. 70 s (DIN 4-mm-Becher bei 23 °C) eingestellt.

Applikation des hergestellten Weißlackes:

- 10 Mit Hilfe eines Rakels erfolgte die Applikation des Lackes auf ein chromatiertes Aluminiumblech der Dicke 1mm. Sofort nach dem Applizieren wurde der Lack auf dem beschichteten Blech im Aalborgofen auf dem Drehteller eingebrannt. Einbrennbedingungen 40 s bei einer Ofentemperatur von 350 °C, die mittlere Objekttemperatur betrug 232 °C. Die resultierende Trockenschichtdicke betrug ca. 25 µm.

- 15 Das beschichtete Blech wies eine ausgeprägte, fein gerunzelte bzw. fein genarbte Oberflächenstruktur auf. Der Lack war gegen die Einwirkung von Lösemitteln beständig.

- 20 ²⁾Deutsche Exxon, Köln,
³⁾Dyno-Cytec, Neuss
⁴⁾Kerr McGee, Krefeld
⁵⁾Nordmann&Rassmann GmbH, Hamburg
⁶⁾BASF AG, Ludwigshafen

25

Beispiel 5

Rotbrauner Coil Coating Decklack auf Basis vom Polyester A1)

- 30 Analog Beispiel 4 wurden folgende Lackbestandteile eingesetzt und zu einem rotbraunen Lack verarbeitet:

- 18 -

Perlmühlenformulierung:

- 4,67 Gew.-Teile Polyester A1)
 0,09 Gew.-Teile [®]Cymel 303³⁾
 5 0,01 Gew.-Teile N,N-Dimethylcyclohexylamin
 3,35 Gew.-Teile [®]Bayferrox 3920⁷⁾
 3,35 Gew.-Teile [®]Bayferrox 110 M⁷⁾
 2,20 Gew.-Teile [®]Kronostitan 2160⁸⁾
 0,58 Gew.-Teile [®]Aerosil R 972⁹⁾
 10 3,44 Gew.-Teile [®]Solvesso 200 S²⁾

Auflackung:

- 60,39 Gew.-Teile Polyester A1)
 15 8,41 Gew.-Teile [®]Cymel 303³⁾
 0,17 Gew.-Teile N,N-Dimethylcyclohexylamin
 0,50 Gew.-Teile [®]Catalyst 1786 B⁵⁾, 50%ig in [®]Solvesso 200 S²⁾
 0,94 Gew.-Teile [®]Acronal 4F⁶⁾, 50%ig in [®]Solvesso 200 S²⁾
 11,90 Gew.-Teile [®]Solvesso 200 S²⁾

 20 100,00 Gew.-Teile (Perlmühlenformulierung + Auflackung)

- Der erhaltene rotbraune Lack wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 4 appliziert und ausgehärtet. Es resultiert eine rotbraune Beschichtung mit fein gerunzelter bzw. genarbter Oberfläche, die gegen die Einwirkung von Lösemitteln
 25 beständig ist.

⁷⁾Bayer AG, Leverkusen⁸⁾Kronos International Inc., Leverkusen⁹⁾Degussa-Hüls AG, Hanau

- 19 -

Beispiel 6

Weißer Coil Coating Lack auf Basis von Polyester A2)

5 Analog Beispiel 4 wurden folgende Lackbestandteile eingesetzt und zu einem weißen Lack verarbeitet:

Perlmühlenformulierung:

10 10,00 Gew.-Teile Polyester A2)
28,27 Gew.-Teile Titandioxid [®]Tronox R-KB-4³⁾
2,52 Gew.-Teile Methoxypropylacetat
5,01 Gew.-Teile [®]Solvesso 200 S²⁾

Auflackung:

15 29,10 Gew.-Teile Polyester A2)
2,93 Gew.-Teile [®]Cymel 303³⁾
0,13 Gew.-Teile N,N-Dimethylcyclohexylamin
0,30 Gew.-Teile [®]Catalyst 1786 B⁵⁾, 50%ig in [®]Solvesso 200 S²⁾
20 1,42 Gew.-Teile [®]Acronal 4F⁶⁾, 50%ig in [®]Solvesso 200 S²⁾
20,32 Gew.-Teile [®]Solvesso 200 S²⁾
100,00 Gew.-Teile (Perlmühlenformulierung + Auflackung)

25 Der erhaltene weiße Lack wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 4 appliziert und ausgehärtet. Es resultiert eine weiße Beschichtung mit fein gerunzelter bzw. genarbter Oberfläche, die gegen die Einwirkung von Lösemitteln beständig ist.

Beispiel 7

Weißer Coil Coating Lack auf Basis von Polyester A3)

5 Analog Beispiel 4 wurden folgende Lackbestandteile eingesetzt und zu einem weißen Lack verarbeitet:

Perlmühlenformulierung:

10 10,00 Gew.-Teile Polyester A3)
28,27 Gew.-Teile Titandioxid ®Tronox R-KB-4⁴⁾
2,52 Gew.-Teile Methoxypropylacetat
5,01 Gew.-Teile ®Solvesso 200 S²⁾

Auflackung:

15 23,90 Gew.-Teile Polyester A3)
2,93 Gew.-Teile ®Cymel 303³⁾
0,13 Gew.-Teile N,N-Dimethylcyclohexylamin
0,30 Gew.-Teile ®Catalyst 1786 B⁵⁾, 50%ig in ®Solvesso 200 S²⁾
20 1,42 Gew.-Teile ®Acronal 4F⁶⁾, 50%ig in ®Solvesso 200 S²⁾
25,52 Gew.-Teile ®Solvesso 200 S²⁾

100,00 Gew.-Teile (Perlmühlenformulierung + Auflackung)

25 Der erhaltene weiße Lack wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 4 appliziert und ausgehärtet. Es resultiert eine weiße Beschichtung mit fein gerunzelter bzw. genarbter Oberfläche, die gegen die Einwirkung von Lösemitteln beständig ist.

Beispiele 8 bis 10:

Weißer Coil Coating Lacke auf Basis von Polyester A1)

5 Lacke analog Beispiel 4, jedoch mit anderen Katalysatoren. Anstelle von [®]Catalyst 1786 B⁵⁾ wurden jeweils gleiche Mengen (fest auf fest) der folgenden Katalysatoren eingesetzt:

- p-Toluolsulfonsäure, 10%ig
- [®]Nacure X 49-110¹⁰⁾, 25%ig
- [®]Cycat 4040³⁾, 40%ig

10 ¹⁰⁾ Worlee-Chemie, Lauenburg

15 Nach Applikation und Trocknung der Lacke gemäß den Bedingungen wie in Beispiel 4 resultieren bei den Beispielen 8 bis 10 weiße Beschichtungen mit fein gerunzelter bzw. genarbter Oberfläche, die gegen die Einwirkung von Lösemitteln beständig sind.

Beispiele 11 bis 15

Rotbraune Coil Coating Lacke auf Basis von Polyester A1)

20 Lacke analog Beispiel 5, jedoch wurden anstelle von N,N-Dimethylcyclohexylamin jeweils die folgenden Amine in den angegebenen Mengen (fest auf fest) eingesetzt:

- 0,11 Gew.-Teile N,N-Dimethylaminoethanol
- 0,14 Gew.-Teile N,N-Diethylaminoethanol
- 0,13 Gew.-Teile Diethanolamin
- 25 • 0,14 Gew.-Teile N-Methyldiethanolamin
- 0,11 Gew.-Teile N,N-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol

30 Nach Applikation und Trocknung der Lacke gemäß den Bedingungen wie in Beispiel 4 resultieren bei den Beispielen 11 bis 15 rotbraune Beschichtungen mit fein gerunzelter bzw. genarbter Oberfläche, die gegen die Einwirkung von Lösemitteln beständig sind.

Vergleichsversuche 16 bis 19

Weiß und rotbraune Coil Coating Lacke analog den Beispielen 4 bis 7, jedoch ohne die Verwendung von N,N-Dimethylcyclohexylamin.

5

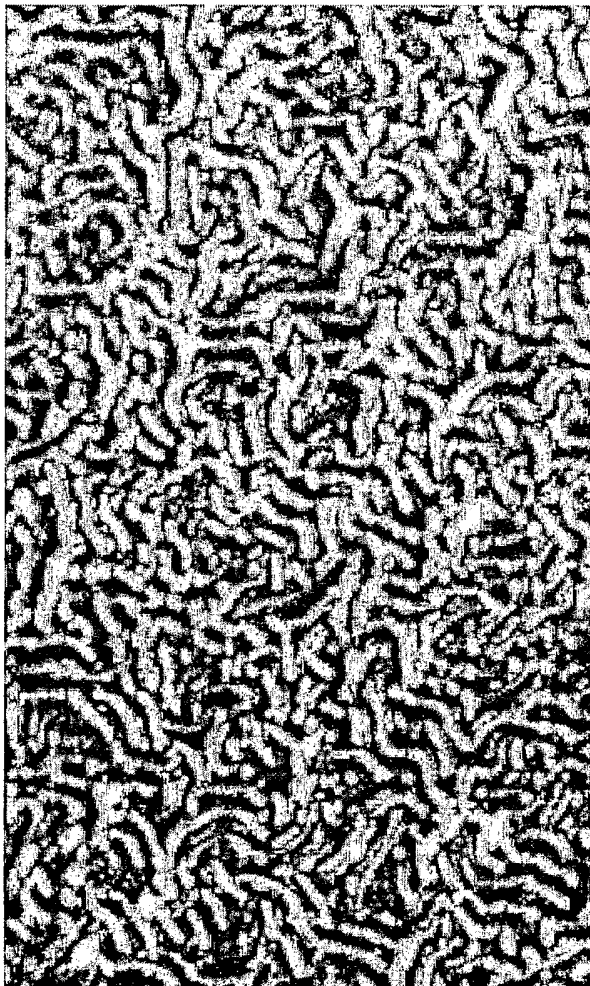
Nach Applikation und Trocknung der Lacke gemäß den Bedingungen wie in Beispiel 4 resultieren bei den Beispielen 16 bis 19 hochglänzende, weiße bzw. rotbraune Beschichtungen, jedoch ohne Oberflächenstruktur, die gegen die Einwirkung von Lösemitteln beständig sind.

Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln, Vernetzersubstanzen, Aminverbindungen und gegebenenfalls weiteren OH-funktionellen Substanzen, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthalten:
- 5
- A) 45 bis 97,45 Gew.-Teile einer hydroxylgruppenhaltigen Polyesterkomponente,
- B) 2,5 bis 50 Gew.-Teile einer Vernetzerkomponente auf der Basis von Aminoplastharzen und/oder blockierten Polyisocyanaten,
- 10
- C) 0,05 bis 5 Gew.-Teile einer organischen Verbindung mit mindestens einer tertiären Aminogruppe und
- D) 0 bis 20 Gew.-Teile mindestens einer weiteren OH-funktionellen Komponente,
- 15
- sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zuschlagstoffe.
2. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 und entsprechender gebrauchsfertiger Lacke auf Basis dieser Beschichtungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten A) bis C) und gegebenenfalls D) miteinander gemischt werden und gegebenenfalls übliche Lackbestandteile, wie z. B. Pigmente und/oder Füllstoffe sowie Additive und Lösemittel, zugesetzt und zu einem verarbeitungsfertigen Lack formuliert werden.
- 20
3. Verfahren zur Herstellung von strukturierten Beschichtungen auf beliebigen hitzeresistenten Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 oder ein Lack auf Basis der Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 durch übliche Methoden, wie z. B. Spritzen, Tauchen, Fluten, Walzen, Streichen usw. auf ein beliebiges hitzeresistentes Substrat appliziert und der Lackfilm anschließend bei Temperaturen von 100 bis 500°C, vorzugsweise 120 bis 400°C eingebrannt wird.
- 25
- 30

4. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von strukturierten Lackoberflächen auf hitzeresistenten Substraten.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/08008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L67/00 C09D5/28 C09D167/00 C09D175/00 C09D179/00

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)

IPC 7 C09D C08L

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

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

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 516 549 A (JASENOF KENNETH E ET AL) 14 May 1996 (1996-05-14) abstract; claims 1,10,11; examples 1,2 column 2 column 3, line 29 - line 48 column 3, line 62 - line 65 column 4, line 16 - line 18 column 4, line 42 - line 44	1-4
X	& US 5 858 506 A 12 January 1999 (1999-01-12)	1-4
X	DE 199 17 228 A (HERBERTS GMBH & CO KG) 19 October 2000 (2000-10-19) abstract; claim 1 column 4, line 66 - column 5, line 26 column 5, line 34 - line 58 column 8, line 23 - line 54 column 9, line 6 - line 45 --- -/-	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 2002

Date of mailing of the international search report

18/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/08008

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FUJITA, EIJI ET AL: "Waterborne coating compositions, their manufacture and use on precoated metals" retrieved from STN Database accession no. 130:353702 XP002219028 abstract & JP 11 124542 A (UNITIKA LTD., JAPAN) 11 May 1999 (1999-05-11)	1,2
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NAKAE, YASUHIKO ET AL: "Thermosetting water-thinned base coating compositions with good moisture resistance for automobiles, and their application" retrieved from STN Database accession no. 126:132712 XP002219029 abstract & JP 08 311396 A (NIPPON PAINT CO LTD, JAPAN) 26 November 1996 (1996-11-26)	1,2
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OGAWA, HIDEAKI ET AL: "Aqueous coating compositions and coating method" retrieved from STN Database accession no. 125:278771 XP002219030 abstract & JP 08 209059 A (NIPPON PAINT CO LTD, JAPAN) 13 August 1996 (1996-08-13)	1,2,4
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KANAI, HIROSHI ET AL: "Coating compositions for metal plates and their manufacture" retrieved from STN Database accession no. 125:89245 XP002219031 abstract & JP 08 100150 A (SHINNIPPON SEITETSU KK, JAPAN;NIPPON PAINT CO LTD) 16 April 1996 (1996-04-16)	1,2,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08008

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5516549	A	14-05-1996	US 5858506 A	12-01-1999
			US 5972471 A	26-10-1999
DE 19917228	A	19-10-2000	DE 19917228 A1	19-10-2000
			CA 2335048 A1	26-10-2000
			CN 1300310 T	20-06-2001
			WO 0063302 A1	26-10-2000
			EP 1088037 A1	04-04-2001
JP 11124542	A	11-05-1999	NONE	
JP 8311396	A	26-11-1996	NONE	
JP 8209059	A	13-08-1996	NONE	
JP 8100150	A	16-04-1996	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L67/00 C09D5/28 C09D167/00 C09D175/00 C09D179/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08L

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)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 516 549 A (JASENOF KENNETH E ET AL) 14. Mai 1996 (1996-05-14) Zusammenfassung; Ansprüche 1,10,11; Beispiele 1,2 Spalte 2 Spalte 3, Zeile 29 - Zeile 48 Spalte 3, Zeile 62 - Zeile 65 Spalte 4, Zeile 16 - Zeile 18 Spalte 4, Zeile 42 - Zeile 44	1-4
X	& US 5 858 506 A 12. Januar 1999 (1999-01-12) --- -/--	1-4

☒ 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 älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Oktober 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schütte, M

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 17 228 A (HERBERTS GMBH & CO KG) 19. Oktober 2000 (2000-10-19) Zusammenfassung; Anspruch 1 Spalte 4, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 26 Spalte 5, Zeile 34 - Zeile 58 Spalte 8, Zeile 23 - Zeile 54 Spalte 9, Zeile 6 - Zeile 45 ---	1-4
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FUJITA, EIJI ET AL: "Waterborne coating compositions, their manufacture and use on precoated metals" retrieved from STN Database accession-no. 130:353702 XP002219028 Zusammenfassung & JP 11 124542 A (UNITIKA LTD., JAPAN) 11. Mai 1999 (1999-05-11) ---	1,2
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NAKAE, YASUHIKO ET AL: "Thermosetting water-thinned base coating compositions with good moisture resistance for automobiles, and their application" retrieved from STN Database accession no. 126:132712 XP002219029 Zusammenfassung & JP 08 311396 A (NIPPON PAINT CO LTD, JAPAN) 26. November 1996 (1996-11-26) ---	1,2
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OGAWA, HIDEAKI ET AL: "Aqueous coating compositions and coating method" retrieved from STN Database accession no. 125:278771 XP002219030 Zusammenfassung & JP 08 209059 A (NIPPON PAINT CO LTD, JAPAN) 13. August 1996 (1996-08-13) --- -/--	1,2,4

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KANAI, HIROSHI ET AL: "Coating compositions for metal plates and their manufacture" retrieved from STN Database accession no. 125:89245 XP002219031 Zusammenfassung & JP 08 100150 A (SHINNIPPON SEITETSU KK, JAPAN;NIPPON PAINT CO LTD) 16. April 1996 (1996-04-16) -----	1,2,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5516549 A	14-05-1996	US 5858506 A	12-01-1999
		US 5972471 A	26-10-1999
DE 19917228 A	19-10-2000	DE 19917228 A1	19-10-2000
		CA 2335048 A1	26-10-2000
		CN 1300310 T	20-06-2001
		WO 0063302 A1	26-10-2000
		EP 1088037 A1	04-04-2001
JP 11124542 A	11-05-1999	KEINE	
JP 8311396 A	26-11-1996	KEINE	
JP 8209059 A	13-08-1996	KEINE	
JP 8100150 A	16-04-1996	KEINE	