

(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
20. April 2006 (20.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/040284 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 175/16 (2006.01) C08G 18/81 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)

(74) **Anwalt:** FITZNER, Uwe; Hauser Ring 10, 40878 Ratingen (DE).

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/055026

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. September 2005 (29.09.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 049 095.3 8. Oktober 2004 (08.10.2004) DE

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

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **SCHWARTE, Stephan** [DE/DE]; Kupfergraben 13, 48282 Emsdetten (DE). **LÖW, Norbert** [DE/DE]; Dr.-Carlo-Schmid-Str. 112, 90458 Nürnberg (DE). **SONNTAG, Peter** [DE/DE]; Ernst-Ter tilt-Str. 27A, 48351 Everswinkel (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (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:** AQUEOUS EFFECT PIGMENT PASTE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THE USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** WÄSSRIGE EFFEKTPIGMENTPASTE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to an aqueous effect pigment paste which comprises (A) at least one effect-producing pigment, (B) at least one graft copolymer dispersed in an aqueous medium, producible by radically (co)polymerizing at least one monomer (a) in an aqueous dispersion of at least one polyurethane (B1) with at least one lateral and/or at least one terminal ethenylarylene group, producible by reacting (1) at least one polyurethane prepolymer (B11), which comprises at least one free isocyanate group, with (2) at least one adduct (B12), producible by reacting (2.1) at least one ethenylarylene monoisocyanate (B121) with (2.2) at least one compound (B122), selected from the group including polyols, polyamines and compounds containing at least one hydroxyl group and at least one amine group, in such a manner that at least one isocyanate-reactive group remains in the adduct (B12); and (C) at least one surface-active compound, selected from the group including polyoxyalkylene derivatives of nondrying oils. The invention also relates to a method for producing said paste and to the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Wässrige Effektpigmentpaste, enthaltend (A) mindestens ein effektgebendes Pigment, (B) mindestens ein in einem wässrigen Medium dispergiertes Pfropfmischpolymerisat, herstellbar indem man mindestens ein Monomer (a) in einer wässrigen Dispersion mindestens eines Polyurethans (B1) mit mindestens einer seitenständigen und/oder mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe, herstellbar indem man (1) mindestens ein Polyurethanpräpolymer (B11), das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, mit (2) mindestens einem Addukt (B12) umsetzt, das erhältlich ist, indem man (2.1) mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat (B121) und (2.2) mindestens eine Verbindung (B122), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyolen, Polyaminen und mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthaltenden Verbindungen, so miteinander umsetzt, dass mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe im Addukt (B12) verbleibt; radikalisch (co)polymerisiert; und (C) mindestens eine grenzflächenaktive Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyoxyalkylderivaten von nichttrocknenden Ölen; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

WO 2006/040284 A1

Wässrige Effektpigmentpaste, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

5 Diese Anmeldung nimmt die Priorität der DE 10 2004 049 095.3 in Anspruch.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue wässrige Effektpigmentpaste. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Effektpigmentpaste. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der
10 neuen wässrigen Effektpigmentpaste und der nach dem neuen Verfahren hergestellten wässrigen Effektpigmentpaste.

Bekanntermaßen enthalten Pigmentpasten oder Pigmentpräparationen Pigmente in einer höheren Konzentration, als es der späteren Anwendung entspricht (vgl. Römpf
15 Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Pigmentpräparationen«, Seite 452).

Wässrige Effektpigmentpasten, die der Herstellung von pigmentierten wässrigen Beschichtungsstoffen, insbesondere Wasserbasislacken, zur Herstellung von farb-
20 und/oder effektgebenden Beschichtungen, insbesondere Basislackierungen, dienen, sind bekannt.

So geht aus der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 291 A1 eine wässrige Effektpigmentpaste hervor, die ein Aluminiumeffektpigment, dessen Oberfläche mit
25 Octylphenylethoxylat hydrophil eingestellt worden ist, und einen Polyurethanverdicker enthält.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 102 40 972 A1 ist eine wässrige Metalleffektpigmentpaste bekannt, die mindestens ein Metalleffektpigment, mindestens
30 einen nicht assoziativ wirkenden Verdicker aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf der Basis von (C1-C6)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)Acrylsäure, mindestens ein organisches Amin, mindestens ein nichtionisches Tensid (Niotensid), wie Hydropalat® 3037 der Firma Cognis, und Wasser enthält.

35 Die bekannten wässrigen Effektpigmentpasten, sind einfach herzustellen und bewirken eine hohe Stand- und Rührstabilität, ein sehr gutes Applikationsverhalten und einen sehr guten Verlauf der hiermit hergestellten pigmentierten Beschichtungsstoffe. Die

hieraus hergestellten effektgebenden Beschichtungen weisen eine isotrope Pigmentverteilung auf und sind frei von Störungen wie Hell-Dunkel-Schattierungen (Wolken) und Stippen.

- 5 Die stetig wachsenden technischen und ästhetischen Ansprüche des Marktes, insbesondere der der Automobilhersteller und ihrer Kunden, erfordern aber eine stetige Weiterentwicklung des bisher bekannten pigmentierten Beschichtungsstoffe und der hieraus hergestellten effektgebenden Beschichtungen.
- 10 In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 103 50 719.1 wird eine wässrige Effektpigmentpaste beschrieben, die
- (A) 10 bis 65 Gew.-% mindestens eines Effektpigments,
- 15 (B) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer wässrigen, nach Neutralisation strukturviskosen, monomodalen Primärdispersion eines Festkörpergehalts von 15 bis 40 Gew.-%, enthaltend als disperse Phase Partikel einer mittleren Teilchengröße von 10 bis 500 nm aus einem hydrophoben Kern und einer hydrophilen Schale, wobei die Partikel von mindestens einem
- 20 (Meth)Acrylatcopolymerisat einer Glasübergangstemperatur von 30 bis 100 °C und einer Säurezahl von 10 bis 50 mg KOH/g aufgebaut sind,
- (C) 0,01 bis 2 Gew.-% mindestens eines organischen Amins und/oder Ammoniak,
- 25 (D) 0,1 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids (Niotensid), wie Hydropalat® 3037, und
- (E) mindestens 10 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels,
- 30 wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf die Gesamtmenge einer Pigmentpaste bezogen sind, enthält.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue wässrige Effektpigmentpaste bereitzustellen, die besonders einfach herzustellen, lagerstabil und transportfähig ist.

- 35 Die neue wässrige Effektpigmentpaste soll besonders lagerstabile und unter Scherbedingungen besonders stabile pigmentierte wässrige Beschichtungsstoffe liefern, die auch nach langer Scherung, insbesondere in Ringleitungen von

Lackieranlagen, keine Absetzung von Effektpigmenten zeigen. Die pigmentierten wässrigen Beschichtungsstoffe, insbesondere die Wasserbasislacke, sollen ein sehr gutes Applikationsverhalten und einen sehr guten Verlauf zeigen. Die resultierenden effektgebenden Beschichtungen, insbesondere Basislackierungen, sollen aufgrund der isotropen Pigmentverteilung einen hervorragenden optischen Gesamteindruck (Appearance) aufweisen und frei von Lackstörungen, wie Hell-Dunkel-Schattierungen (Wolken) und Stippen sein.

Demgemäß wurde die neue wässrige Effektpigmentpaste gefunden, enthaltend

- (A) mindestens ein effektgebendes Pigment,
- (B) mindestens ein in einem wässrigen Medium dispergiertes Pflropfmischpolymerisat, herstellbar indem man mindestens ein Monomer (a) in einer wässrigen Dispersion mindestens eines Polyurethans (B1) mit mindestens einer seitenständigen und/oder mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe, herstellbar indem man
 - (1) mindestens ein Polyurethanpräpolymer (B11), das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, mit
 - (2) mindestens einem Addukt (B12) umsetzt, das erhältlich ist, indem man
 - (2.1) mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat (B121) und
 - (2.2) mindestens eine Verbindung (B122), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyolen, Polyaminen und mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthaltenden Verbindungen,so miteinander umsetzt, dass mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe im Addukt (B12) verbleibt;
radikalisch (co)polymerisiert; und
- (C) mindestens eine grenzflächenaktive Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyoxyalkylenderivaten von nichttrocknenden Ölen.

Im Folgenden wird die neue wässrige Effektpigmentpaste als »erfindungsgemäße Effektpigmentpaste« bezeichnet.

5 Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Effektpigmentpaste gefunden, bei dem man zumindest die Bestandteile (A), (B) und (C) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert und das im Folgenden als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet wird.

10 Nicht zuletzt wurden neue Verwendungen der erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten und der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Effektpigmentpasten gefunden.

15 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag mit Hilfe der erfindungsgemäßen Effektpigmentpaste, des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Verwendungen gelöst werden konnte.

20 Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten besonders einfach herzustellen, lagerstabil und transportfähig waren. Die erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten lieferten besonders lagerstabile und unter Scherbedingungen besonders stabile pigmentierte wässrige Beschichtungsstoffe, die auch nach langer Scherung, insbesondere in Ringleitungen von Lackieranlagen, keine Absetzung von Effektpigmenten zeigten. Die pigmentierten wässrigen
25 Beschichtungsstoffe, insbesondere die Wasserbasislacke, wiesen ein sehr gutes Applikationsverhalten und einen sehr guten Verlauf auf. Die resultierenden effektgebenden Beschichtungen, insbesondere Basislackierungen, wiesen aufgrund der isotropen Pigmentverteilung einen hervorragenden optischen Gesamteindruck (Appearance) auf und waren frei von Lackstörungen, wie Hell-Dunkel-Schattierungen
30 (Wolken) und Stippen.

Die erfindungsgemäße Effektpigmentpaste enthält mindestens ein Effektpigment (A).

35 Vorzugsweise werden die Effektpigmente (A) aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden, magnetisch abschirmenden, elektrisch leitfähigen, korrosionshemmenden, fluoreszierenden und phosphoreszierenden Pigmenten,

ausgewählt. Bevorzugt werden sie aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, optisch effektgebenden und farb- und optisch effektgebenden Pigmenten, ausgewählt. Insbesondere werden die organischen und anorganischen, optisch effektgebenden und farb- und optisch effektgebenden Pigmente (A) aus der Gruppe, bestehend aus Metalleffektpigmenten, aus Metallen und Nichtmetallen zusammengesetzten Effektpigmenten und nichtmetallischen Effektpigmenten, ausgewählt.

Insbesondere sind die Metalleffektpigmente (A) Aluminiumeffektpigmente, Eiseneffektpigmente oder Kupfereffektpigmente, wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen und handelsübliche Kupferbronzen.

Insbesondere sind die aus Metallen und Nichtmetallen zusammengesetzten Effektpigmente (A) mit Eisenoxid beschichtete plättchenförmige Aluminiumpigmente, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 562 329 A 2 beschrieben werden; Glasblättchen, die mit Metallen, insbesondere Aluminium, beschichtet sind; oder Interferenzpigmente, die eine Reflektorschicht aus Metall, insbesondere Aluminium, enthalten und einen starken Farbflop aufweisen, wie sie beispielsweise in den amerikanischen Patenten US 4,434,010 A 1, US 4,704,356 A 1, US 4,779,898 A 1, US 4,838,648 A 1, US 4,930,866 A 1, US 5,059,245 A 1, US 5,135,812 A 1, US 5,171,363 A 1 oder US 5,214,530 A 1 beschrieben werden.

Insbesondere sind die nichtmetallischen Effektpigmente (A) Perlglanzpigmente, insbesondere Micapigmente, wie sie beispielsweise in Merck Kontakte, 1992, Heft 2, Seiten 3 bis 60, beschrieben werden; mit Metalloxiden beschichtete, plättchenförmige Graphitpigmente, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 5-311098 A beschrieben werden; Interferenzpigmente, die keine Reflektorschicht aus Metall enthalten und einen starken Farbflop aufweisen, wie sie beispielsweise in den amerikanischen Patenten US 4,434,010 A 1, US 4,704,356 A 1, US 4,779,898 A 1, US 4,838,648 A 1, US 4,930,866 A 1, US 5,059,245 A 1, US 5,135,812 A 1, US 5,171,363 A 1 oder US 5,214,530 A 1 beschrieben werden; plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, die einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweisen, wie sie beispielsweise in den Patentanmeldungen und Patenten DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0 283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US

4,828,826 A oder US 5,244,649 A beschrieben werden; oder organische, flüssigkristalline Effektpigmente.

5 Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381, »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

Beispiele für fluoreszierende und phosphoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

10

Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente und pulverförmige Metallpigmente.

15 Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

Beispiele geeigneter korrosionshemmender Pigmente sind Zinkpulver, Bleisilikate, Zinkphosphate oder Zinkborate.

20 Die erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten gewährleisten daher aufgrund der Vielzahl der geeigneten Effektpigmente (A) eine universelle Einsatzbreite und gestatten die Herstellung von pigmentierten wässrigen Beschichtungsstoffen, mit denen sich eine außerordentlich große Vielfalt an effektgebenden Beschichtungen mit den unterschiedlichsten physikalischen Effekten realisieren lassen.

25

Demgemäß kann der Gehalt der erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten an den Effektpigmenten (A) je nach Verwendungszweck der betreffenden pigmentierten wässrigen Beschichtungsstoffe und nach der Natur der Effektpigmente (A) sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt der Gehalt, bezogen auf die erfindungsgemäße Effektpigmentpaste, bei 0,1 bis 80, bevorzugt 1,0 bis 70, besonders bevorzugt 2,0 bis 30 60, ganz besonders bevorzugt 3,0 bis 50 und insbesondere 4,0 bis 40 Gew.-%.

35 Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten noch mindestens ein von den Effektpigmenten (A) unterschiedliches Pigment enthalten, das aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden und füllenden Pigmenten, Pigmenten, die mindestens zwei dieser Eigenschaften aufweisen, sowie Nanopartikeln ausgewählt wird, sofern ein solches zusätzliches Pigment nicht die

anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten nachteilig beeinflusst.

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente wie
5 Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-
Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün,
Kobaltgrün oder Ultramarin grün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau,
Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid,
Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und
10 Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb,
Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Monoazopigmente,
Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente,
15 Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente,
Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente,
Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente,
Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

20 Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag,
1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451
bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-
Pigmente«, Seite 567 »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich
vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52, »Azomethin-
25 Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-Pigmente«, verwiesen.

Beispiele geeigneter füllender Pigmente oder Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfat,
Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid
oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern,
30 Polyethylenfasern oder Polymerpulver; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und
Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Vorzugsweise werden die Nanopartikel aus der Gruppe, bestehend aus Haupt- und
Nebengruppen-Metallen und deren Verbindungen ausgewählt. Bevorzugt werden die
35 Haupt- und Nebengruppen-Metalle aus Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe,
der dritten bis sechsten sowie der ersten und zweiten Nebengruppe des
Periodensystems der Elemente sowie den Lanthaniden ausgewählt. Besonders

bevorzugt werden Bor, Aluminium, Gallium, Silizium, Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Silber, Zink, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Cer, insbesondere Aluminium, Silizium, Silber, Cer, Titan und Zirkonium eingesetzt. Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen der Metalle um die
5 Oxide, Oxidhydrate, Sulfate oder Phosphate. Bevorzugt werden Silber, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Ceroxid und Mischungen hiervon, besonders bevorzugt Silber, Ceroxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxidhydrat und Mischungen hiervon, ganz besonders bevorzugt Aluminiumoxidhydrat und insbesondere Böhmit verwendet. Vorzugsweise weisen die
10 zu Nanopartikel eine Primärpartikelgröße < 50 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm, insbesondere 10 bis 30 nm, auf.

Die erfindungsgemäße Effektpigmentpaste enthält mindestens ein, insbesondere ein, in einem wässrigen Medium dispergiertes Pfpfropfmischpolymerisat (B).
15

Das Pfpfropfmischpolymerisat (B) ist herstellbar, indem man mindestens ein Monomer (a) in einer wässrigen Dispersion mindestens eines Polyurethans (B1) mit mindestens einer seitenständigen und/oder mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe radikalisch (co)polymerisiert.
20

Das Polyurethan (B1) ist herstellbar indem man

(1) mindestens ein Polyurethanpräpolymer (B11), das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, mit
25

(2) mindestens einem Addukt (B12) umsetzt, das erhältlich ist, indem man

(2.1) mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat (B121) und

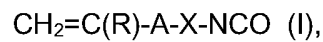
(2.2) mindestens eine Verbindung (B122), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyolen, Polyaminen und mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthaltenden Verbindungen,
30

so miteinander umsetzt, dass mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe im Addukt (B12) verbleibt.
35

Die Pfropfmischpolymerisate (B) und ihre Dispersionen in einem wässrigen Medium, insbesondere ihre Primärdispersionen, sind an sich bekannt und werden im Detail in der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 3, Zeile 26, bis Seite 13, Zeile 66, und Seite 20, Beispiel 2, »Die Herstellung der Primärdispersion eines erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisats 1«, beschrieben.

Die bevorzugt eingesetzten Monomere (a) werden in der deutschen Patentanmeldung auf Seite 11, Zeile 30, bis Seite 13, Zeile 39, beschrieben.

Dabei weist das Ethenylarylenmonoisocyanat (B121) vorzugsweise die allgemeine Formel I:



worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

A = substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₂₀-Arylenrest;

R = Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrilgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest; und

X = zweibindiger organischer Rest.

Bevorzugt ist der Arylenrest A der Formel (I) 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Phenylen, insbesondere 1,3-Phenylen,.

Bevorzugt steht die Variable R der Formel (I) für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe.

Bevorzugt bezeichnet der zweibindige organische Rest X der Formel (I) einen verzweigten oder unverzweigten C₃-C₆-Alkandiylrest.

Insbesondere ist der zweibindige organische Rest X -C(CH₃)₂-.

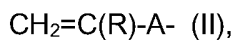
35

Besonders bevorzugt ist das Ethenylarylenmonoisocyanat (B121) der Formel (I) oder mindestens eines der Ethenylarylenmonoisocyanate (B121) der Formel (I) 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol.

- 5 Bevorzugt enthält das Polyurethan (B1) hydrophile funktionelle Gruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylatgruppen.

Außerdem enthält das Polyurethan (B1) bevorzugt eine Ethenylarylengruppe der allgemeinen Formel II:

10



- worin die Variable A für einen substituierten oder unsubstituierten C₆-C₂₀-Arylenrest und die Variable R für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrilgruppe, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest stehen.
- 15

Besonders bevorzugt steht der Rest R der Formel (II) für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe.

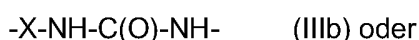
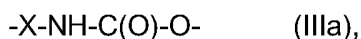
20

Besonders bevorzugt ist der Arylenrest A der Formel (II) 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Phenylen, insbesondere 1,3-Phenylen.

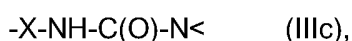
- Vorzugsweise ist die Ethenylarylengruppe (II) über einen zweibindigen oder dreibindigen, mindestens eine Urethan- und/oder Harnstoffgruppe enthaltenden verknüpfenden Rest III mit der Polyurethanhauptkette (B1) verbunden.
- 25

Bevorzugt enthält der verknüpfenden Rest III mindestens eine der zweibindigen oder dreibindigen Gruppen der allgemeinen Formeln IIIa bis IIIc:

30



35



worin X einen der vorstehend beschriebenen zweibindigen organischen Reste bezeichnet.

Vorzugsweise ist das Polyurethanpräpolymer (B11) herstellbar, indem man mindestens
5 eine Verbindung (B122), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyolen, Polyaminen und mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthaltenden Verbindungen, mit mindestens einem Polyisocyanat (B123) umsetzt.

Bevorzugt sind die Verbindungen (B122) Oligomere oder Polymere.

10

Insbesondere sind die Oligomeren und Polymeren (B122) Polyester und/oder Polyurethane.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Effektpigmentpaste an den
15 Pfpfropfmischpolymerisaten (B) kann ebenfalls sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach den jeweils eingesetzten Effektpigmenten (A). Vorzugsweise liegt der Gehalt, bezogen auf die erfindungsgemäße Effektpigmentpaste, bei 1 bis 50, bevorzugt 1,5 bis 45, besonders bevorzugt 2 bis 40, ganz besonders bevorzugt 2,5 bis 35 und insbesondere 3 bis 30 Gew.-%.

20

Demgemäß kann auch das Pigment-Bindemittel-Verhältnis (A) : (B) sehr breit variieren. Die bevorzugten Verhältnisse ergeben sich aus den bevorzugt eingesetzten Mengen an (A) und (B).

25 Die erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten enthalten des Weiteren mindestens eine, besondere eine, grenzflächenaktive Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyoxyalkylenderivaten von nichttrocknenden Ölen.

Vorzugsweise enthalten die grenzflächenaktiven Verbindungen (C) jeweils eine
30 Polyoxyalkylengruppe.

Bevorzugt enthalten die Polyoxyethylengruppen der grenzflächenaktiven Verbindungen (C) jeweils 10 bis 60 Oxyalkylengruppen.

35 Besonders bevorzugt enthalten die Polyoxyethylengruppen der grenzflächenaktiven Verbindungen (C) Oxyethylengruppen oder bestehen hieraus.

Vorzugsweise sind die grenzflächenaktiven Verbindungen (C) Derivate von nichttrocknenden pflanzlichen Ölen.

Insbesondere sind die grenzflächenaktiven Verbindungen (C) Derivate von Ricinusöl.

5

Die grenzflächenaktiven Verbindungen (C) sind handelsübliche Verbindungen und werden beispielsweise unter der Marke Hydropalat® 3037 von der Firma Cognis vertrieben.

10 Der Gehalt der erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten an den grenzflächenaktiven Verbindungen kann ebenfalls sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Dispergierbarkeit der Effektpigmente (A). Vorzugsweise liegt der Gehalt bei, bezogen auf die Effektpigmentpaste, 0,1 bis 15, bevorzugt 0,2 bis 10, besonders bevorzugt 0,3 bis 8, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 6 und insbesondere 0,5 bis 4
15 Gew.-%.

Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten kann ebenfalls sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt er, bezogen auf die erfindungsgemäße Pigmentpaste, bei 10 bis 90, bevorzugt 15 bis 80 und insbesondere 20 bis 75 Gew.-%.

20

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten weitere übliche und bekannte Zusatzstoffe, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 16, Zeile 24, bis Seite 17, Zeile 5, bekannt sind, und/oder organische Lösemittel, insbesondere mit Wasser mischbare organische
25 Lösemittel, enthalten. Dabei sind solche Zusatzstoffe und Lösemittel ausgeschlossen, die mit den wesentlichen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten nachteilige Wechselwirkungen eingehen, die beispielsweise Zersetzungsreaktionen, Phasentrennungen oder Ausflockungen bewirken. Der Fachmann kann daher die richtige Auswahl anhand seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter
30 Zuhilfenahme einiger orientierender Versuche treffen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten weist keine methodischen Besonderheiten, sondern erfolgt, indem man man mindestens die vorstehend beschriebenen wesentlichen Bestandteile (A), (B) und (C) mit einander
35 vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert. Dazu können die in der Lacktechnologie üblichen und bekannten Mischaggregate wie Rührkessel, Dissolver, Kneeter oder Rührwerksmühlen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten erweisen sich als besonders einfach herstellbar. Sie sind auch bei wechselnden Temperaturen sehr lange lagerstabil und für sehr gut transportfähig. Insbesondere kommt es auch nach längerer Lagerzeit zu
5 keiner Gasentwicklung bei erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten, die Metalleffektpigmente, insbesondere Aluminiumeffektpigmente, enthalten. Sie kommen daher sehr gut für die unterschiedlichsten Verwendungszwecke in Betracht. Vorzugsweise werden sie für die Herstellung von Dichtungsmassen, Klebstoffen und Beschichtungsstoffen für die Abdichtung, die Verklebung und die Beschichtung von
10 Substraten verwendet. Bevorzugt werden sie für die Herstellung von pigmentierten, wässrigen Beschichtungsstoffen, insbesondere Wasserbasislacken, verwendet.

Außer den erfindungsgemäßen Effektpigmentpasten können für die Herstellung der Wasserbasislacke die üblicherweise verwendeten Bestandteile eingesetzt werden, wie
15 sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 3, Zeile 14, bis Seite 17, Zeile 8, beschrieben werden.

Bevorzugt dienen die Wasserbasislacke der Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten, insbesondere
20 durch ein Nass-in-nass-Verfahren, umfassend zumindest die folgenden Verfahrensschritte:

(VI) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Wasserbasislacks auf
25 das Substrat,

(VII) Trocknen der Basislackschicht,

(VIII) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die
30 Basislackschicht und

(VIV) gemeinsame Härtung von zumindest der Basislackschicht und der
Klarlackschicht;

wie es beispielsweise im Detail in der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1,
35 Seite 17, Zeile 37, bis Seite 19, Zeile 22, beschrieben wird.

Dabei können die Substrate Formteile, Folien und Fasern, insbesondere aus Kunststoff, Kraftfahrzeugkarosserien, industrielle Bauteile, inklusive mechanische, optische und elektrotechnische Bauteile, Coils und Emballagen, oder Möbel sein, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 17, 5 Zeilen 14 bis 36, beschrieben werden.

Die resultierenden effektgebenden Mehrschichtlackierungen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Zwischenschichthaftung und Substrathaftung 10 hervorragend ausgewogen ist. Hervorzuheben ist dabei die hervorragende Appearance, die auf die von Lackstörungen freie Basislackierung zurückzuführen ist.

Beispiele und Vergleichsversuche

15 Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Mischlacks 1

40,3 Gewichtsteile der Primärdispersion eines Pfropfmischpolymerisats (B) gemäß der 20 deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Beispiel 2, »Die Herstellung der Primärdispersion eines erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisats 1«, Seite 20, Zeilen 10 bis 21, 36,2 Gewichtsteile deionisiertes Wasser, 6,0 Gewichtsteile Surfynol® 100 (handelsübliche grenzflächenaktive Verbindung der Firma Air Products, 50-prozentige Anlösung in Butylglykol), 2,5 Gewichtsteile eines Polyoxyalkylenderivats 25 von Rizinusöl (Hydropalat® 3037 der Firma Cognis) und 15 Gewichtsteile 1-Propoxy-2-propanol wurden miteinander vermischt, wonach man die resultierende Mischung homogenisierte.

Beispiel 1 und Vergleichsversuche V 1 und V 2

30

Die Herstellung der Effektpigmentpasten 1 (Beispiel 1) und V 1 und V 2 (Vergleichsversuche V 1 und V 2)

Die Effektpigmentpasten 1 des Beispiels 1 und V 1 und V 2 der Vergleichsversuche V 35 1 und V 2 wurden durch Vermischen der in der Tabelle angegebenen Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge und Homogenisieren der resultierende Mischungen hergestellt. Die Ergebnisse betreffend die Lagerstabilität der resultierenden

Effektpigmentpasten finden sich ebenfalls in der Tabelle. Sie untermauern, dass die Effektpigmentpaste 1 den Effektpigmentpasten V 1 und V 2 eindeutig überlegen ist.

5 Tabelle: Stoffliche Zusammensetzung und Lagerstabilität der Effektpigmentpasten 1 (Beispiel 1) und V 1 und V 2 (Vergleichsversuche V 1 und V 2)

	Vergleichsversuche:		Beispiel	
	V 1	V 2	1	
10	<u>Bestandteil (Gewichtsteile):</u>			
	Butylglykol	10	12	12
15	Alu-Stapa Hydrolux® 8154	10	10	10
	Mischlack 1 gemäß Herstellbeispiel 1	-	-	20
20	Mischlack gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 102 40 972 A1, Seite 7, Absatz [0053]	30	20	-
	<u>Lagerstabilität:</u>			
25	Signifikantes Absetzen von Pigmenten?	nein	ja	nein
	Gasung nach vier Wochen bei 25°C?	nein	nein	nein
	Gasung nach vier Wochen bei 40°C?	ja	ja	nein
30	Einsatz ohne Verlust von wesentlichen Eigenschaften (Glanz, Deckvermögen, Pigmenteorientierung) der Basislackierung nach Lagerung bei 40°C möglich?	nein	nein	ja
35	_____			

Beispiele 2 und 3

Die Herstellung der wässrigen Effektpigmentpaste 2 und des Wasserbasislacks 1

Zur Herstellung der wässrigen Effektpigmentpaste 2 des Beispiels 2 wurden 2,8
5 Gewichtsteile des Effektpigments Mearlin® EXT CFS Fine Pearl 1303V mit 8,4
Gewichtsteilen des Mischlacks des Herstellbeispiels 1 vermischt, wonach man die
resultierende Mischung homogenisierte.

Zur Herstellung des Wasserbasislacks 1 des Beispiels 3 wurden 20 Gewichtsteile
10 Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Schichtsilikats, Laponite® RD, 3-
prozentig in Wasser) vorgelegt. Dazu wurden 25,4 Gewichtsteile der
Polyurethandispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 40 09 858 A1,
Spalte 16, »C. Herstellung einer wässrigen Polyurethanharzdispersion«, Zeilen 10 bis
35, unter Rühren hinzugegeben. Anschließend wurde eine Mischung aus 4,6
15 Gewichtsteilen eines handelsüblichen wasserverdünnbaren
Melaminformaldehydharzes (Cymel® 3020) und einer wässrigen
Polyesterharzdispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 40 09 858 A1,
Spalte 16, »D. Herstellung einer wässrigen Polyesterharzdispersion«, Zeilen 37 bis 59,
6,1 Gewichtsteile Butylglykol und 0,4 Gewichtsteile Dimethylethanolamin (10-prozentig
20 in deionisiertem Wasser) unter Rühren hinzugegeben. Die resultierende Mischung
wurde mit 4,4 Gewichtsteilen des polyurethanmodifizierten Polyacrylatharzes gemäß
der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A1, Seite 7, »D. Herstellung des
erfindungsgemäßen polyurethanmodifizierten Polyacrylates«, Zeile 55, bis Seite 8,
Zeile 23, versetzt. Zur resultierenden Mischung wurden unter Rühren 1,0 Gewichtsteile
25 N-Methylpyrrolidon, 1,55 Gewichtsteile 2-Ethylhexanol, 1,55 Gewichtsteile Surfynol®
100 (50-prozentig in Butylglykol), 1,0 Gewichtsteile Polypropylenglykol (zahlenmittleres
Molekulargewicht: 900), 0,7 Gewichtsteile mit einem Amin blockierte p-
Toluolsulfonsäure, 0,68 Gewichtsteile eines modifizierten Polydimethylsiloxans, 0,25
Gewichtsteile einer 50-prozentigen Lösung eines handelsüblichen
30 Polyurethanverdickers (Nopco® DSX1550) in Butylglykol, 3,1 Gewichtsteile der
zehnprozentigen Russpaste gemäß dem deutschen Patent DE 100 43 405 C1, Spalte
11, Absatz [0075], 0,5 Gewichtsteile der Siliziumdioxidpaste gemäß der deutschen
Patentanmeldung DE 101 29 899 A1, Seite 12, Zeilen 10 bis 17, und 2,0 Gewichtsteile
Wasser hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde mit einer
35 Aluminiumeffektpigmentpaste aus 0,18 Gewichtsteilen Alu-Stapa Hydrolux® 8154, 0,4
Gewichtsteilen der wässrigen Polyesterharzdispersion gemäß der deutschen

Patentanmeldung 40 09 858 A1 Spalte 16, »D. Herstellung einer wässrigen Polyesterharzdispersion«, Zeilen 37 bis 59, und 0,3 Gewichtsteile Butylglykol versetzt.

Die resultierende Mischung wurde mit dem oben beschriebenen Mischlack 2 des Beispiels 2 versetzt, und der resultierende Wasserbasislack 1 wurde homogenisiert.

Der Wasserbasislack 1 wurde mit einer zehnpromzentigen wässrigen Dimethylethanolamin-Lösung und deionisiertem Wasser auf einen pH-Wert von 7,8 bis 8,2 und eine Applikationsviskosität von 80 mPas bei 1.000 s⁻¹ eingestellt.

10

Zur Simulation der Ringleitungsstabilität wurden 750 ml des Wasserbasislacks 1 in eine handelsübliche 1l-Lackdose eingefüllt und während 20 Tage bei Raumtemperatur mit einem Wendelrührer gerührt. Die Umfangsgeschwindigkeit betrug etwa 0,1 m/s. Auch nach 20 Tagen zeigten sich keine Ablagerungen von Partikeln am Boden der Dose. Der Wasserbasislack 1 konnte daher zur Herstellung von stippenfreien effektgebenden Mehrschichtlackierungen verwendet werden.

Vergleichsversuch V 3

20 Die Herstellung des Wasserbasislacks V 3

Zur Herstellung des Wasserbasislacks V 3 des Vergleichsversuchs V 3 wurden 20 Gewichtsteile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Schichtsilikats, Laponite® RD, 3-prozentig in Wasser) vorgelegt. Dazu wurden 22,1 Gewichtsteile der Polyurethandispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 40 09 858 A1, Spalte 16, »C. Herstellung einer wässrigen Polyurethanharzdispersion«, Zeilen 10 bis 35, und 3,3 Gewichtsteile der Primärdispersion des Ppropfmischpolymerisats (B) gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Beispiel 2, »Die Herstellung der Primärdispersion eines erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisats 1«, Seite 20, Zeilen 10 bis 21, unter Rühren hinzugegeben. Anschließend wurde eine Mischung aus 4,6 Gewichtsteilen eines handelsüblichen wasserverdünnbaren Melaminformaldehydharzes (Cymel® 3020) und einer wässrigen Polyesterharzdispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 40 09 858 A1, Spalte 16, »D. Herstellung einer wässrigen Polyesterharzdispersion«, Zeilen 37 bis 59, 6,1 Gewichtsteile Butylglykol und 0,4 Gewichtsteile Dimethylethanolamin (10-prozentig in deionisiertem Wasser) unter Rühren hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde mit 4,4 Gewichtsteilen des polyurethanmodifizierten Polyacrylatharzes gemäß

der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A1, Seite 7, »D. Herstellung des erfindungsgemäßen polyurethanmodifizierten Polyacrylates«, Zeile 55, bis Seite 8, Zeile 23, versetzt. Zur resultierenden Mischung wurden unter Rühren 1,0 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon, 1,55 Gewichtsteile 2-Ethylhexanol, 1,55 Gewichtsteile Surfynol®
5 100 (50-prozentig in Butylglykol), 1,0 Gewichtsteile Polypropylenglykol (zahlenmittleres Molekulargewicht: 900), 0,7 Gewichtsteile mit einem Amin blockierte p-Toluolsulfonsäure, 0,68 Gewichtsteile eines modifizierten Polydimethylsiloxans, 0,25 Gewichtsteile einer 50-prozentigen Lösung eines handelsüblichen Polyurethanverdickers (Nopco® DSX1550) in Butylglykol, 3,1 Gewichtsteile der
10 zehnpromigen Russpaste gemäß dem deutschen Patent DE 100 43 405 C1, Spalte 11, Absatz [0075], 0,5 Gewichtsteile der Siliziumdioxidpaste gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 101 29 899 A1, Seite 12, Zeilen 10 bis 17, und 2,0 Gewichtsteile Wasser hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde mit einer Aluminiumeffektpigmentpaste aus 0,18 Gewichtsteilen Alu-Stapa Hydrolux® 8154, 0,4
15 Gewichtsteilen der wässrigen Polyesterharzdispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung 40 09 858 A1 Spalte 16, »D. Herstellung einer wässrigen Polyesterharzdispersion«, Zeilen 37 bis 59, und 0,3 Gewichtsteile Butylglykol versetzt.

Die resultierende Mischung wurde mit einer Effektpigmentpaste aus 2,8 Gewichtsteilen
20 des Effektpigments Mearlin® EXT CFS Fine Pearl 1303V und 8,4 Gewichtsteilen des Mischlacks gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 102 40 972 A1, Seite 7, Absatz [0053] versetzt, und der resultierende Wasserbasislack wurde homogenisiert.

Der Wasserbasislack V 3 wurde mit einer zehnpromigen wässrigen
25 Dimethylethanolamin-Lösung und deionisiertem Wasser auf einen pH-Wert von 7,8 bis 8,2 und eine Applikationsviskosität von 80 mPas bei 1.000 s⁻¹ eingestellt.

Zur Simulation der Ringleitungsstabilität wurden 750 ml des Wasserbasislacks V 3 in eine handelsübliche 1l-Lackdose eingefüllt und während 20 Tage bei Raumtemperatur
30 mit einem Wendelrührer gerührt. Die Umfangsgeschwindigkeit betrug etwa 0,1 m/s. Nach 20 Tagen zeigten sich Ablagerungen von Partikeln am Boden der Dose. Der Wasserbasislack V 3 konnte daher nicht zur Herstellung von stippenfreien effektgebenden Mehrschichtlackierungen verwendet werden. Die betreffenden effektgebenden Mehrschichtlackierungen machten aufgrund der sichtbaren Stippen in
35 den effektgebenden Mehrschichtlackierungen eine Nachbearbeitung bis hin zur teilweisen Neulackierung der entsprechenden lackierten Automobilkarosserien, und

schlimmstenfalls kam es sogar zu einem Ausfall der entsprechenden lackierten Automobilkarosserien.

Beispiel 4 und Vergleichsversuch V 4

5

Die Herstellung von effektgebenden Mehrschichtlackierungen 1 (Beispiel 4) und V 3 (Vergleichsversuch V 4)

10 Für die Herstellung der effektgebenden Mehrschichtlackierung 1 des Beispiels 4 wurde der Wasserbasislack 1 des Beispiels 3 verwendet.

Für die Herstellung der effektgebenden Mehrschichtlackierung V 3 des Vergleichsversuchs V 4 wurde der Wasserbasislack V 3 des Vergleichsversuchs V 3 verwendet.

15

Auf Stahltafeln (Karosseriebleche) der Abmessung 30 mal 70 cm, die mit einer üblichen und bekannten, kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotauchlackierung beschichtet worden waren, wurde ein handelsüblicher Füller der Firma BASF Coatings AG appliziert, wonach die resultierenden Füllerschichten während 5 Minuten bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet und in einem Umluftofen während 30 Minuten bei 140°C eingebrannt wurden. Nach dem Abkühlen der Stahltafeln auf 20°C wurden die Wasserbasislacke 1 und V 3 jeweils in zwei Spritzgängen appliziert. Der erste Auftrag erfolgte mittels ESTA (Glockendrehzahl: 45.000 min⁻¹; Lenkluft ESTA: 120 NI/min; Spannung: 65 kV; Abstand: 0,25 m; Ausflussmenge Lack: 170 ml/ min), entsprechend einer Trockenschichtdicke von 8 bis 10 µm. Der zweite Auftrag erfolgte pneumatisch (Abstand: 0,32 m; Ausflussmenge Lack: 540 ml/min; Zerstäuberluftmenge: 300 NI/min; Zerstäuberluftdruck: 4,8 bar; Hornluftmenge: 395 NI/min; Hornluftdruck: 5,2 bar), entsprechend einer Trockenschichtdicke von 4 bis 6 µm. Die Wasserbasislackeschichten wurden nach dem ersten und zweiten Auftrag jeweils während zwei Minuten abgelüftet. Anschließend wurden sie während 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet, abgekühlt und mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Klarlack der Firma BASF Coatings AG, entsprechend einer Trockenschichtdicke von 40 µm, überschichtet. Hiernach wurden die Wasserbasislackeschichten und Klarlackeschichten während 30 Minuten bei 130°C gemeinsam eingebrannt, wodurch die Mehrschichtlackierung 1 des Beispiels 4 und die Mehrschichtlackierung V 3 des Vergleichsversuchs V 4 resultierten.

20

25

30

35

Die Mehrschichtlackierungen 1 und V 3 wurden unter diffusem Licht aus einem Abstand von 2 bis 3 m in Aufsicht (80°) und Schrägsicht (40°) hinsichtlich der Hell-Dunkel-Schattierungen (Wolken) visuell beurteilt und benotet (Note 1: keine Wolken sichtbar; bis Note 5: Wolken sehr deutlich sichtbar).

Bei der Mehrschichtlackierung 1 resultierte in Aufsicht und Schrägsicht die Note 2, wogegen bei der Mehrschichtlackierung V 3 die Note 3 resultierte. Dies untermauerte, dass durch die wässrige Effektpigmentpaste 1 des Beispiels 1 eine signifikante Verbesserung der Pigmenteorientierung und damit eine signifikante Verminderung von Hell-Dunkel-Schattierungen erzielt werden konnten.

Patentansprüche

1. Wässrige Effektpigmentpaste, enthaltend
 - 5 (A) mindestens ein effektgebendes Pigment,
 - (B) mindestens ein in einem wässrigen Medium dispergiertes Pfropfmischpolymerisat, herstellbar indem man mindestens ein Monomer (a) in einer wässrigen Dispersion mindestens eines Polyurethans (B1) mit mindestens einer seitenständigen und/oder
10 mindestens einer endständigen Ethenylarylengruppe, herstellbar indem man
 - (1) mindestens ein Polyurethanpräpolymer (B11), das mindestens
15 eine freie Isocyanatgruppe enthält, mit
 - (2) mindestens einem Addukt (B12) umsetzt, das erhältlich ist, indem man
 - 20 (2.1) mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat (B121) und
 - (2.2) mindestens eine Verbindung (B122), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyolen, Polyaminen und mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine
25 Aminogruppe enthaltenden Verbindungen,
 - so miteinander umsetzt, dass mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe im Addukt (B12) verbleibt;
 - 30 radikalisch (co)polymerisiert; und
 - (C) mindestens eine grenzflächenaktive Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyoxyalkylenderivaten von nichttrocknenden Ölen.
 - 35 2. Effektpigmentpaste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Effektpigmente (A) aus der Gruppe, bestehend aus organischen und

anorganischen, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden, magnetisch abschirmenden, elektrisch leitfähigen, korrosionshemmenden, fluoreszierenden und phosphoreszierenden Pigmenten, ausgewählt sind.

5 3. Effektpigmentpaste nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Effektpigmente (A) aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, optisch effektgebenden und farb- und optisch effektgebenden Pigmenten, ausgewählt sind.

10 4. Effektpigmentpaste nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen und anorganischen, optisch effektgebenden und farb- und optisch effektgebenden Pigmente (A) aus der Gruppe, bestehend aus Metalleffektpigmenten, aus Metallen und Nichtmetallen zusammengesetzten Effektpigmenten und nichtmetallischen Effektpigmenten, ausgewählt sind.

15

5. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethenylarylenmonoisocyanat (B121) die allgemeine Formel I aufweist:

20 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{A}-\text{X}-\text{NCO}$ (I),

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

A = substituiertes oder unsubstituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Arylenrest;

25

R = Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrilgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest; und

30

X = zweibindiger organischer Rest.

6. Effektpigmentpaste nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Arylenrest A der Formel (I) 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Phenylen, insbesondere 1,3-Phenylen, ist.

35

7. Effektpigmentpaste nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Variable R der Formel (I) für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe, steht.
- 5 8. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der zweibindige organische Rest X der Formel (I) einen verzweigten oder unverzweigten C₃-C₆-Alkandiylrest bezeichnet.
9. Effektpigmentpaste nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der
10 zweibindige organische Rest X -C(CH₃)₂- ist.
10. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethenylarylenmonoisocyanat (B121) der Formel (I) oder mindestens eines der Ethenylarylenmonoisocyanate (B121) der Formel (I)
15 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol ist.
11. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan (B1) hydrophile funktionelle Gruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylatgruppen, enthält.
20
12. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan (B1) eine Ethenylarylengruppe der allgemeinen Formel II enthält:
- 25 CH₂=C(R)-A- (II),
- worin die Variable A für einen substituierten oder unsubstituierten C₆-C₂₀-Arylenrest und die Variable R für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrilgruppe, einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-,
30 Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest stehen.
13. Effektpigmentpaste nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R der Formel (II) für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe, steht.
35

14. Effektpigmentpaste nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Arylenrest A der Formel (II) 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Phenylen, insbesondere 1,3-Phenylen, ist.
- 5 15. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Ethenylarylengruppe (II) über einen zweibindigen oder dreibindigen, mindestens eine Urethan- und/oder Harnstoffgruppe enthaltenden verknüpfenden Rest III mit der Polyurethanhauptkette verbunden ist.
- 10 16. Effektpigmentpaste nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der verknüpfenden Rest III mindestens eine der zweibindigen oder dreibindigen Gruppen der allgemeinen Formeln IIIa bis IIIc enthält
- 15 -X-NH-C(O)-O- (IIIa),
- X-NH-C(O)-NH- (IIIb) oder
- X-NH-C(O)-N< (IIIc),
- 20 worin X einen zweibindigen organischen Rest bezeichnet.
17. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanpräpolymer (B11) herstellbar ist, indem man mindestens eine Verbindung (B122), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyolen, Polyaminen und mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Aminogruppe enthaltenden Verbindungen, mit mindestens einem Polyisocyanat (B123) umsetzt.
- 25 18. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (B122) Oligomere oder Polymere sind.
- 30 19. Effektpigmentpaste nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren und Polymeren (B122) Polyester und/oder Polyurethane sind.

20. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die grenzflächenaktiven Verbindungen (C) jeweils eine Polyoxyalkylengruppe enthalten.
- 5 21. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyoxyethylengruppen der grenzflächenaktiven Verbindungen (C) jeweils 10 bis 60 Oxyalkylengruppen enthalten.
- 10 22. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyoxyethylengruppen der grenzflächenaktiven Verbindungen (C) Oxyethylengruppen enthalten oder hieraus bestehen.
- 15 23. Effektpigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die grenzflächenaktiven Verbindungen (C) Derivate von nichttrocknenden pflanzlichen Ölen sind.
24. Effektpigmentpaste nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die grenzflächenaktiven Verbindungen (C) Derivate von Ricinusöl sind.
- 20 25. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Effektpigmentpaste gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens die Bestandteile (A), (B) und (C) mit einander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert.
- 25 26. Verwendung der wässrigen Effektpigmentpaste gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24 und der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 25 hergestellten Effektpigmentpaste für die Herstellung von Dichtungsmassen, Klebstoffen und Beschichtungsstoffen für die Abdichtung, die Verklebung und die Beschichtung von Substraten.
- 30 27. Verwendung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe Wasserbasislacke sind.
- 35 28. Verwendung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserbasislacke der Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten dienen.

29. Verwendung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen durch ein Nass-in-nass-Verfahren, umfassend zumindest die folgenden Verfahrensschritte:
- 5
- (VI) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Wasserbasislacks auf das Substrat,
- (VII) Trocknen der Basislackschicht,
- 10
- (VIII) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (VIV) gemeinsame Härtung von zumindest der Basislackschicht und der
- 15 Klarlackschicht;
- hergestellt werden.
30. Verwendung nach einem der Ansprüche 26 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate Formteile, Folien und Fasern, insbesondere aus Kunststoff, Kraftfahrzeugkarosserien, industrielle Bauteile, inklusive mechanische, optische und elektrotechnische Bauteile, Coils und Emballagen, oder Möbel sind.
- 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/055026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D175/16 C08G18/42 C08G18/08 C08G18/81 C08G18/67 C08G18/10		
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 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y	DE 199 48 004 A1 (BASF COATINGS AG) 12 July 2001 (2001-07-12) cited in the application page 3, line 9 - line 13 page 16, line 45 example 3	1-30
Y	WO 03/097752 A (BASF COATINGS AG; SAPPER, GOETZ-EKKEHARD; HUPP, ANNE) 27 November 2003 (2003-11-27) page 6, line 13 - line 16 page 10, line 4 - line 20	1-30
X,Y	EP 0 608 021 A (AKZO N.V; AKZO NOBEL N.V) 27 July 1994 (1994-07-27) page 2, line 1 - line 3 page 2, line 22 example 1	1-30
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 5 January 2006		Date of mailing of the international search report 17/01/2006
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 Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP2005/055026

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 19948004	A1	12-07-2001	AU 7914900 A	10-05-2001
			BR 0014603 A	11-06-2002
			CA 2388518 A1	12-04-2001
			WO 0125307 A1	12-04-2001
			EP 1218434 A1	03-07-2002
			JP 2003511498 T	25-03-2003
			MX PA02003475 A	20-08-2002
			US 6632915 B1	14-10-2003
WO 03097752	A	27-11-2003	AU 2003232752 A1	02-12-2003
			EP 1504068 A1	09-02-2005
			US 2005182179 A1	18-08-2005
EP 0608021	A	27-07-1994	AT 152740 T	15-05-1997
			CA 2113964 A1	22-07-1994
			DE 69402993 D1	12-06-1997
			DE 69402993 T2	23-10-1997
			DK 608021 T3	20-10-1997
			ES 2101428 T3	01-07-1997
			GR 3024210 T3	31-10-1997
			JP 3195486 B2	06-08-2001
			JP 6299039 A	25-10-1994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09D175/16 C08G18/42 C08G18/08 C08G18/81 C08G18/67 C08G18/10		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09D C08G		
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, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,Y	DE 199 48 004 A1 (BASF COATINGS AG) 12. Juli 2001 (2001-07-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 9 - Zeile 13 Seite 16, Zeile 45 Beispiel 3 -----	1-30
Y	WO 03/097752 A (BASF COATINGS AG; SAPPER, GOETZ-EKKEHARD; HUPP, ANNE) 27. November 2003 (2003-11-27) Seite 6, Zeile 13 - Zeile 16 Seite 10, Zeile 4 - Zeile 20 -----	1-30
X,Y	EP 0 608 021 A (AKZO N.V; AKZO NOBEL N.V) 27. Juli 1994 (1994-07-27) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 2, Zeile 22 Beispiel 1 -----	1-30
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 5. Januar 2006		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 17/01/2006
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 Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/055026

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19948004	A1	12-07-2001	AU 7914900 A	10-05-2001
			BR 0014603 A	11-06-2002
			CA 2388518 A1	12-04-2001
			WO 0125307 A1	12-04-2001
			EP 1218434 A1	03-07-2002
			JP 2003511498 T	25-03-2003
			MX PA02003475 A	20-08-2002
			US 6632915 B1	14-10-2003
WO 03097752	A	27-11-2003	AU 2003232752 A1	02-12-2003
			EP 1504068 A1	09-02-2005
			US 2005182179 A1	18-08-2005
EP 0608021	A	27-07-1994	AT 152740 T	15-05-1997
			CA 2113964 A1	22-07-1994
			DE 69402993 D1	12-06-1997
			DE 69402993 T2	23-10-1997
			DK 608021 T3	20-10-1997
			ES 2101428 T3	01-07-1997
			GR 3024210 T3	31-10-1997
			JP 3195486 B2	06-08-2001
			JP 6299039 A	25-10-1994