

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Oktober 2008 (02.10.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/116607 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/62 (2006.01) **C09D 175/04** (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01) **C08K 5/524** (2006.01)

Am Berg Fidel 114, 48153 Münster (DE). **WAGNER, Petra** [DE/DE]; Meisenstrasse 2, 48324 Sendenhorst (DE). **FELDMANN, Björn** [DE/DE]; Kardinalstrasse 35, 48165 Münster (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/002291

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

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. März 2008 (20.03.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 014 720.3 23. März 2007 (23.03.2007) DE

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

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF COATINGS JAPAN LTD.** [JP/JP]; 296, Shimokurata-cho, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 244-0815 (JP). **BASF COATINGS AG** [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 48165 Münster (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **TANIGUCHI, Hitoshi** [JP/JP]; 430-34, Matano-cho, Totsuka-ku, Yokohama 245-0066 (JP). **TSUKAMOTO, Eishi** [JP/JP]; 1403-8-207, Matano-cho, Totsuka-ku, Yokohama 245-0066 (JP). **TAKAGI, Hiroyuki** [JP/JP]; 473-203, Shimokurata-cho, Totsuka-ku, Yokohama 244-0815 (JP). **POPPE, Andreas** [DE/DE]; Zum Alsterbach 10, 48324 Sendenhorst (DE). **HOLTSCHULTE, Sabine** [DE/DE]; Heide 40, 48308 Senden (DE). **MELZER, Julia** [DE/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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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*

(54) **Title:** PHOSPHONATE-CONTAINING TWO-COMPONENT COATING SYSTEM AND THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** PHOSPHONAT-HALTIGES ZWEIKOMPONENTEN-LACKSYSTEM, DESSEN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to two-component coating systems comprising, as component (a), one or more polyisocyanates; as component (b), one or more oligomeric and/or polymeric compounds which can react with component (a); and, as component (c), one or more phosphonates selected from the group of phosphonic acid diesters and diphosphonic acid diesters, wherein (i) component (b) contains all oligomeric and/or polymeric compounds which can react with component (a) and which are contained in the two-component coating system; and (ii) component (b) contains not more than 15% by weight, based on the total weight of component (b) of oligomeric and/or polymeric compounds which carry amino groups that can react with isocyanate. A further object of the invention is a method for the production of the two-component coating systems and the use of said coating systems as a clear coating, particularly for multilayer automobile coatings.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Zweikomponenten-Lacksysteme, umfassend als Komponente (a) ein oder mehrere Polyisocyanate, als Komponente (b) eine oder mehrere mit Komponente (a) reaktive, oligomere und/oder polymere Verbindungen und als Komponente (c) ein oder mehrere Phosphonate ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonsäurediester und Diphosphonsäurediester, wobei (i) Komponente (b) alle im Zweikomponenten-Lacksystem enthaltenen mit Komponente (a) reaktiven, oligomeren und/oder polymeren Verbindungen enthält und (ii) Komponente (b) höchstens 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b) an oligomeren und/oder polymeren Verbindungen enthält, die gegenüber Isocyanat reaktive Aminogruppen tragen. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Zweikomponenten-Lacksysteme und die Verwendung dieser Lacksysteme als Klarlack, insbesondere für die Automobil-Mehrschichtlackierung.

WO 2008/116607 A1

Phosphonat-haltiges Zweikomponenten-Lacksystem, dessen Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft Zweikomponenten-Lacksysteme sowie deren Herstellung und
5 Verwendung als Klarlack, insbesondere in der Automobilindustrie.

Aus der deutschen Patentschrift DE 43 44 063 C1 ist bekannt, Phosphonsäure-
Funktionalitäten in wässrigen Bindemittelgemischen als Gruppen zur Steigerung der
Dispersionsbeständigkeit in Wasser einzusetzen. Es wird beschrieben, zu diesem
10 Zweck Polyurethan-Makromonomere mit freien Phosphonsäuregruppen in einer
radikalischen Polymerisation mit ungesättigten Monomeren umzusetzen und
anschließend mit weiteren Komponenten zu einer Bindemittel-Dispersion weiter zu
verarbeiten. Auf diese Weise erhält man wässrige Bindemittel-Systeme, die freie
Phosphonsäuregruppen direkt am Backbone des Bindemittel-Polymers enthalten
15 und so eine anionische Stabilisierung der wässrigen Dispersion des Bindemittels
zeigen.

Eine weitere Funktion von Phosphonsäuren oder deren sauren Estern in der
Lackchemie wird in der deutschen Offenlegungsschrift DE 10 2004 060 966 A1
20 beschrieben. Dort werden solche Verbindungen neben anderen phosphorhaltigen
Säuren, organischen Säurechloriden und Schwefel- oder Sulfonsäuren zur
Stabilisierung der Umsetzung von Isocyanaten mit Hydroxylgruppen-haltigen
Polyacrylaten als Additiv eingesetzt. Die Verwendung von Diestern der
Phosphonsäure oder der Diphosphonsäure wird dort nicht beschrieben.

25 Ein anderes Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung für die
Automobilindustrie, das den Einsatz von Phosphonsäuren oder deren Derivaten
umfasst, wird in der deutschen Offenlegungsschrift DE 196 50 478 A1 offenbart. Als
Ersatz der üblichen Phosphatierung und/oder des üblichen kathodisch
abgeschiedenen Korrosionsschutzlackes wird hier vorgeschlagen, eine Haftschrift
30 aus Homo- oder Copolymeren von Doppelbindungen enthaltenden Phosphonsäuren
oder funktionellen Phosphonsäureestern auf das Metallblech aufzubringen. Dabei
können die Polymere der vorgestellten neuen korrosionsinhibierenden Schicht
mittels funktioneller Gruppen, die nicht an das Substrat adsorbiert sind, inter-/intra-

molekular oder zur nächsten Lackschicht vernetzt werden.

Nachteilig bei allen bisher bekannten Zweikomponenten-Lacksystemen aus einem Isocyanat-basierten Härter und einem Basissystem ist das rasche Abreagieren nach
5 der Mischung der beiden Komponenten. Dieser Nachteil tritt verstärkt bei der industriellen Fahrzeuglackierung in Erscheinung, die einen gewissen zeitlichen Vorlauf allein schon hinsichtlich der Leitungssysteme und der großtechnischen Prozessführung benötigt. Dadurch wird die Topfzeit (= Verarbeitbarkeitsdauer) der fertigen Lackformulierung gerade bei Zweikomponenten-Lacksystemen zu einem
10 wichtigen Faktor. Weiterhin ist die Kompatibilität der Härterkomponenten gegenüber den Bindemittelkomponenten des Basissystems von besonderer Bedeutung. In diesem Zusammenhang ist bei den bekannten Systemen die Bandbreite der Kompatibilität bisher noch eingeschränkt, so dass es oft zu Unverträglichkeiten zwischen den angesprochenen Komponenten kommen kann und eine genaue
15 Abstimmung erforderlich ist. Zudem sollen gerade solche Zweikomponentensysteme, die zur Herstellung einer Klarlackschicht geeignet sind, ein gutes Eigenschaftsprofil gegenüber Umwelteinflüssen bei gleichzeitiger Härte, einer guten Optik und Kratzbeständigkeit aufweisen.

20 Ziel der Erfindung ist es daher, einen möglichst universellen Zweikomponenten-Lack bereit zu stellen, welcher sich durch eine gute Topfzeit auszeichnet und gleichzeitig sowohl ein gutes Erscheinungsbild als auch eine ausreichende Härte gewährleistet. Darüber hinaus ist ein weiteres Ziel der Erfindung, die Topfzeit und die Kompatibilität der gattungsgemäßen 2K-Klarlacke durch die Verwendung neuer
25 Zusätze zu erhöhen.

Überraschenderweise zeigt es sich, dass Zweikomponenten-Lacksysteme, die
als Komponente (a) ein oder mehrere Polyisocyanate,
als Komponente (b) eine oder mehrere mit Komponente (a) reaktive, oligomere
30 und/oder polymere Verbindungen und
als Komponente (c) ein oder mehrere Phosphonate ausgewählt aus der Gruppe der Phosphonsäurediester und Diphosphonsäurediester enthalten, wobei
(i) Komponente (b) alle im Zweikomponenten-Lacksystem enthaltenen mit
Komponente (a) reaktiven, oligomeren und/oder polymeren Verbindungen

enthält und

- (ii) Komponente (b) höchstens 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b) an oligomeren und/oder polymeren Verbindungen enthält, die gegenüber Isocyanat reaktive Aminogruppen tragen,
- 5 in der Verarbeitung ausgezeichnete Topfzeiten und sehr gute optische Eigenschaften des resultierenden Lacks sowie eine sehr gute Mikroindentations-Härte aufweisen.

Als „Zweikomponenten-Lacksystem“ ist ein solches zu verstehen, bei welchem die chemische Reaktion, die zur Härtung führt, durch Mischen von zwei Komponenten (einem Stammlack und einem Härter) eingeleitet wird (DIN 55945: 1996-09). In der vorliegenden Erfindung fungiert Komponente (a) als Härter und Komponente (b) als Stammlackkomponente, die mit dem Härter zur Reaktion gebracht wird. Da die vorliegende Komponente (c) als Katalysator und/oder als Reaktionspartner im erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Lacksystem vorliegen kann, lässt sich diese nicht unmittelbar als Härter kategorisieren. Der Begriff des Zweikomponenten-Lacksystems bezieht sich somit ausschließlich auf das Vorhandensein der Komponenten (a) und (b).

- 20 Als Komponente (a) können ein oder mehrere Polyisocyanate eingesetzt werden, die jeweils mindestens zwei, bevorzugt drei Isocyanat-Funktionalitäten aufweisen.

Beispiele für Polyisocyanate (a) mit zwei Isocyanat-Funktionalitäten sind Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat, ω,ω' -Dipropyl-äther-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Cyclohexyl-1,3-diisocyanat, Cyclohexyl-1,2-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,5-Dimethyl-2,4-di(isocyanato-methyl)-benzol, 1,5-Di-methyl-2,4-di(isocyanatoethyl)-benzol, 1,3,5-Trimethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)-benzol, 1,3,5-Triethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)-benzol, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexyldimethylmethan-4,4'-diisocyanat, m-Tetramethylxylylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

Weitere Beispiele für Polyisocyanate (a) mit zwei oder mehr Isocyanat-

Funktionalitäten sind Triisocyanate wie Nonantriisocyanat (NTI) sowie Polyisocyanate (a) auf der Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate und Triisocyanate (a), insbesondere Oligomere, die Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Carbodiimid-, Harnstoff- und/oder Uretdiongruppen enthalten und
5 vorteilhafterweise eine NCO-Funktionalität von 2 bis 5, vorzugsweise von 2,2 bis 4,0, insbesondere von 2,5 bis 3,8 haben. Einsetzbar sind auch teilblockierte Polyisocyanate mit mindestens zwei freien Isocyanatfunktionalitäten.

Besonders bevorzugt werden als Komponente (a) Alkylendiisocyanate wie
10 Hexamethylen-1,6-diisocyanat und die korrespondierenden oligomerisierten Diisocyanate, ganz besonders bevorzugt die daraus gebildeten trimerisierten Diisocyanate (Isocyanurate) eingesetzt.

Komponente (b) besteht aus einer oder mehreren mit Komponente (a) reaktiven,
15 oligomeren oder polymeren Verbindungen.

Als „oligomer“ im Sinne der Komponente (b) werden hierin solche Verbindungen verstanden, die aus 3 bis 10 Monomereinheiten aufgebaut sind. „Polymer“ sind hingegen solche Verbindungen, die aus mindestens 11 Monomereinheiten
20 aufgebaut sind. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden die oligomeren Verbindungen als Vernetzungsmittel (bzw. Vernetzer) und die polymeren Verbindungen als Bindemittel bezeichnet.

Die Komponente (b) ist reaktiv gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente
25 (a). Dies erreicht Komponente (b) durch gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen wie beispielsweise Hydroxylgruppen oder Thiolgruppen. Bevorzugt trägt die Komponente (b) mindestens zwei, besser mindestens drei oder mindestens vier derartige Gruppen. Besonders bevorzugt unter den gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sind die Hydroxylgruppen.

30 Als Komponente (b) werden bevorzugt hydroxyfunktionelle Vernetzungs- oder Bindemittel auf Polyester- und/oder Poly(meth)acrylat-Basis eingesetzt. Der Ausdruck „(Meth)acrylat“ umfasst hierbei sowohl Acrylate als auch Methacrylate und der Ausdruck „(Meth)acrylsäure“ umfasst die Acrylsäure wie auch die

Methacrylsäure.

Werden als Komponente (b) hydroxyfunktionelle Vernetzung- oder Bindemittel eingesetzt, so weisen diese bevorzugt eine OH-Zahl auf, die eine gute Vernetzung mit der Polyisocyanat-Komponente und damit eine ausreichende Härte im resultierenden Lack gewährleistet. Besonders bevorzugt weisen die Polyester- und/oder Poly(meth)acrylat-Bindemittel oder -Vernetzungsmittel eine OH-Zahl zwischen 50 und 300, insbesondere zwischen 100 und 250 und besonders bevorzugt 150 bis 250 mg KOH/g der Komponente (b) auf. Die Hydroxylzahl (OH-Zahl) gibt an wieviel mg Kaliumhydroxid der Essigsäure-Menge äquivalent sind, die von 1 g Substanz bei der Acetylierung gebunden wird. Die Probe wird bei der Bestimmung mit Essigsäureanhydrid-Pyridin gekocht und die entstehende Säure mit Kaliumhydroxidlösung titriert (DIN 53240-2).

Vorzugsweise besitzen die Verbindungen der Komponente (b) eine Säurezahl bis etwa 30, besonders bevorzugt 2 bis 18 g KOH/g der Verbindung der Komponente (b). Die Säurezahl gibt hierbei die Anzahl der mg Kaliumhydroxyid an, die zur Neutralisation von 1 g der jeweiligen Verbindung der Komponente (b) verbraucht wird (DIN EN ISO 2114).

Als Komponente (b) eignen sich besonders bevorzugt Hydroxylgruppen tragende Vernetzungs- oder Bindemittel mit vorzugsweise mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier Hydroxylgruppen pro Molekül. Die Vernetzungs- oder Bindemittel können primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen tragen, wobei solche mit primären Hydroxylgruppen und nur gegebenenfalls zusätzlichen sekundären Hydroxylgruppen bevorzugt sind. Unter den Hydroxylgruppen tragenden Vernetzungs- oder Bindemitteln sind insbesondere Hydroxylgruppen tragende Polyester (b1) und Hydroxylgruppen tragende Poly(meth)acrylate (b2) bevorzugt.

Als Hydroxylgruppen tragende Polyester (b1) zur Herstellung der erfindungsgemässen Zweikomponenten-Lacksysteme sind insbesondere solche geeignet, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n zwischen 500 und 30000 g/mol, bevorzugt zwischen 1000 und 10000 g/mol und besonders bevorzugt

zwischen 1000 und 5000 g/mol, jeweils gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen Polystyrolstandard, besitzen.

Bevorzugt werden Polyester eingesetzt, die erhältlich sind durch Umsetzung von

m1) Di- und/oder Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren,

m2) Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen, und

m3) gegebenenfalls weiteren modifizierenden Komponenten.

Besonders bevorzugt werden dabei Polyester eingesetzt, die ohne Verwendung von Monoolen und Monocarbonsäuren hergestellt worden sind.

Als Beispiele für Polycarbonsäuren, die als Komponente (m1) eingesetzt werden können, seien aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren genannt. Bevorzugt werden als Komponente (m1) aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- und Tetrabromphthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Endomethyltetrahydrophthalsäure, Tricyclodecan-Dicarbonsäure, Endoethylenhexahydrophthalsäure, Camphersäure, Cyclohexantetracarbonsäure, Cyclobutantetracarbonsäure und andere. Die cycloaliphatischen Polycarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden. Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie beispielsweise deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Ausserdem können beispielsweise auch die Anhydride der obengenannten Säuren eingesetzt werden.

Beispiele für Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls zusammen mit den Polycarbonsäuren eingesetzt werden können, sind Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure und hydrierte Fettsäuren natürlich vorkommender Öle.

Zu den Polyolen (m₂) zählen Diole sowie Polyole mit drei und mehr Hydroxylgruppen.

10 Geeignete Diole (m₂) zur Herstellung des Hydroxylgruppen tragenden Polyesters (b₁) sind beispielsweise Ethylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol und Ethylbutylpropandiol. Ferner sind auch aliphatische Polyetherdiole, wie lineare oder
15 verzweigte Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und/oder Poly(oxybutylen)glykole und gemischte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylenoxypropylen)glykole geeignet. Die Polyetherdiole haben üblicherweise eine zahlenmittlere Molmasse M_n von 400 bis 3000 g/mol, die sich mittels GPC gegen einen Polystyrolstandard bestimmen lässt.

20 Ferner können als Diole auch aromatische oder alkylaromatische Diole eingesetzt werden, wie beispielsweise 2-Alkyl-2-phenyl-propan-1,3-diol oder Bisphenol-Derivate mit Etherfunktionalität.

25 Als weitere Diole sind auch Ester von Hydroxycarbonsäuren mit Diolen geeignet, wobei als Diol die voranstehend genannten Diole eingesetzt werden können.

Beispiele für Hydroxycarbonsäuren sind Hydroxypivalinsäure oder Dimethylolpropansäure.

30 Beispiele für Polyole mit mindestens drei Hydroxylgruppen sind Ditrिमethylolpropan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Homopentaerythrit, Dipentaerythrit, Trishydroxyethylisocyanat, 1,2,4-Butantriol, Propan- und Hexan-Triole, Trihydroxycarbonsäuren, wie Trishydroxymethyl(ethyl)ethansäuren. Die

Polyole mit mindestens 3 OH-Gruppen können allein oder als Gemisch eingesetzt werden. Gegebenenfalls können die Triole zusammen mit einwertigen Alkoholen, wie beispielsweise Butanol, Octanol, Laurylalkohol, Cyclohexanol, tert.-Butylcyclohexanol, ethoxylierten bzw. propoxylierten Phenolen eingesetzt werden.

5

Als Komponente (m3) zur Herstellung der Hydroxylgruppen tragenden Polyester (b1) geeignet sind insbesondere Verbindungen, die eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters reaktive Gruppe aufweisen. Als modifizierende Komponente (m3) können Diepoxidverbindungen, gegebenenfalls auch Monoepoxidverbindungen
10 verwendet werden. Geeignete Komponenten (m3) sind beispielsweise in der DE-A-40 24 204 auf Seite 4, Zeilen 4 bis 9, beschrieben.

Die Herstellung der Hydroxylgruppen tragenden Polyester (b1) erfolgt nach den bekannten Methoden der Veresterung, wie dies beispielsweise in der DE-A-40 24
15 204, Seite 4, Zeilen 50 bis 65, beschrieben ist.

Die Umsetzung erfolgt dabei üblicherweise bei Temperaturen zwischen 180 und 280 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Veresterungskatalysators, wie beispielsweise Lithiumoctoat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, para-
20 Toluolsulfonsäure und ähnlichen.

Üblicherweise wird die Herstellung der Hydroxylgruppen tragenden Polyester (b1) in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösungsmittels als Schleppmittel durchgeführt. Als Schleppmittel werden beispielsweise aromatische
25 Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan, eingesetzt. Daneben ist es aber auch möglich, die Polyester lösemittelfrei (Umsetzung in Masse) herzustellen.

Bevorzugt besitzen die als Komponente (b2) eingesetzten Hydroxylgruppen tragenden (Meth)acrylatcopolymerisate zahlenmittlere Molekulargewichte zwischen
30 1000 und 30000 g/mol, bevorzugt zwischen 1000 und 15000 g/mol, jeweils gemessen mit GPC gegen einen Polystyrolstandard.

Als Hydroxylgruppen und gegebenenfalls Säuregruppen enthaltendes

(Meth)acrylatcopolymerisat (b2) sind alle (Meth)acrylatcopolymerisate mit den angegebenen OH-Zahlen, Säurezahlen und Molekulargewichten geeignet.

5 Bevorzugt werden als Komponente (b2) (Meth)acrylatcopolymerisate eingesetzt, die durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere in einem organischen Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators erhältlich sind.

10 Die zur Polymerisation eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere beziehungsweise deren Mischungen müssen Hydroxylgruppen tragende Monomere in einem solchen Maße umfassen, dass die resultierenden Oligomere oder Polymere im Mittel mindestens zwei, besser mindestens drei und besonders bevorzugt mindestens vier Hydroxylgruppen tragen.

15 Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten hydroxyfunktionellen Poly(meth)acrylatharze können unter anderem Ester der (Meth)acrylsäure oder ein Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden. Als Beispiele werden Alkyl(meth)acrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und
20 -methacrylat und cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, wie z. B. Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dicyclopentaen(meth)acrylat und tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat genannt. Es können jedoch auch Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 400 bis 700 g/mol oder
25 andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate eingesetzt werden.

30 Als ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen können beispielsweise primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen enthaltende Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure genannt werden. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Hydroxylgruppen tragende ethylenisch ungesättigte Monomere werden

vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 vorzugsweise bis zu 10 und besonders bevorzugt bis zu 6 Kohlenstoffatome enthält eingesetzt.

- 5 Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxystearylacrylat und Hydroxystearylmethacrylat genannt. Entsprechende Ester anderer ungesättigter Säuren, wie z. B.
- 10 Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnlichen Säuren mit bis zu etwa 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül, können ebenfalls eingesetzt werden.

Ferner können als ethylenisch ungesättigte Monomere auch olefinisch ungesättigte Polyole wie beispielsweise Trimethylolpropanmonoallylether eingesetzt werden.

- 15 Als ethylenisch ungesättigte mit den anderen Monomeren copolymerisierbare Monomere können auch Säuregruppe tragende Monomere, vorzugsweise eine Carboxylgruppe pro Molekül tragende Monomere eingesetzt werden. Darunter werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es
- 20 können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit vorzugsweise bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt.

- 25 Weitere geeignete copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere für den Einbau in die Hydroxylgruppen tragenden Poly(meth)acrylate, sind beispielsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrole und Vinyltoluol.

- Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Hydroxylgruppen tragenden
- 30 Poly(meth)acrylate (b2) erfolgt vorzugsweise in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators. Als organische Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren werden die für die Herstellung von Polyacrylatharzen üblichen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Als Beispiele für brauchbare Lösemittel werden Pentylacetat, Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykol-monomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester und 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z. B. Ethylethoxypropionat, Isopropoxypropanol, Methoxypropylacetat und ähnliche, genannt.

10

Als Beispiele für brauchbare Polymerisationsinitiatoren werden freie Radikale bildende Initiatoren, wie z. B. tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (TBPEH), Benzoylperoxid, Azobisisobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat genannt. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 4 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

15

Die Polymerisation wird zweckmässigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 160 °C, vorzugsweise 110 bis 160 °C, durchgeführt. Bevorzugt werden als Lösemittel Pentylacetat, n-Butanol, Ethoxyethylpropionat und Isopropoxypropanol eingesetzt.

20

Bevorzugt werden die Monomeren zur Herstellung der hydroxyfunktionellen Poly(meth)acrylate (b2) in einer solchen Konzentration polymerisiert, dass die entstehenden Polyacrylatharzlösungen einen Festkörpergehalt von bevorzugt 80 bis 60 Gew.-% aufweisen. Verläuft die Polymerisation bei höheren Verdünnungsgraden so wird vorzugsweise durch Abdampfen von Lösungsmitteln der obige Festkörpergehalt eingestellt.

25

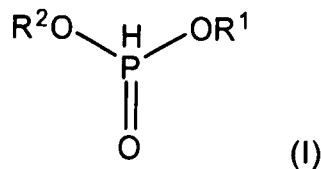
Während die aus dem Stand der Technik bekannten Zweikomponenten-Lacksysteme häufig Aminogruppen enthaltende oligomere oder polymere Verbindungen, beispielsweise als Vernetzungs- oder Bindemittel enthalten, sind diese in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nur in untergeordneten Mengen einzusetzen. Werden daher als Komponente (b) auch oligomere oder polymere Verbindungen eingesetzt, die gegenüber Isocyanat reaktive

30

Aminogruppen enthalten, so sind diese Verbindungen bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b) zu höchstens 15 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zu höchstens 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu höchstens 3 Gew.-% enthalten. Wird insbesondere auf eine verlängerte Topfzeit der Zweikomponenten-Lackzusammensetzung Wert gelegt, so enthält die Zusammensetzung bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b) höchstens 3 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 2 oder 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt keine Aminogruppen enthaltenden oligomeren oder polymeren Verbindungen, die über ihre Aminogruppen zur Reaktion mit Isocyanatgruppen befähigt sind. Unter den Begriff „Aminogruppen“ zählen auch substituierte Aminogruppen, die beispielsweise N-Hydroxyalkyl- oder N-Alkoxyalkyl-Gruppen tragen.

Als Komponente (c) werden die Phosphonsäurediester und Diphosphonsäurediester vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen Phosphonsäurediestern, cyclischen Phosphonsäurediestern, acyclischen Diphosphonsäurediestern und cyclischen Diphosphonsäurediestern, ausgewählt.

Bevorzugt besitzen die acyclischen Phosphonsäurediester (c) die allgemeine Formel (I):



In der allgemeinen Formel (I) sind die Reste R¹ und R² gleich oder voneinander verschieden; vorzugsweise sind sie gleich.

Die Reste R¹ und R² werden aus der Gruppe, bestehend aus:

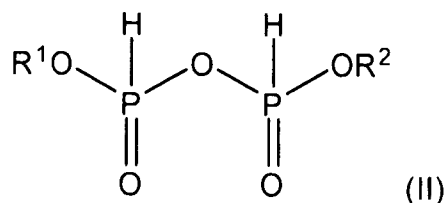
- geradkettigem oder verzweigtem Alkyl- mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl- mit 3 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und Aryl- mit 5 bis 10, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und

- Alkylaryl-, Arylalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Arylcycloalkyl-, Cycloalkylaryl-, Alkylcycloalkylaryl-, Alkylarylcycloalkyl-, Arylcycloalkylalkyl-, Arylalkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkylaryl- und Cycloalkylarylalkyl-, wobei die hierin enthaltenen Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylgruppen jeweils die vorstehend aufgeführte Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten

gewählt.

- Die Reste R^1 und R^2 können substituiert oder unsubstituiert sein und insbesondere ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Phosphor und Silizium, vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, enthalten.
- Die bevorzugten cyclischen Phosphonsäurediester (c) lassen sich ebenfalls von Formel (I) ableiten. Bei den cyclischen Phosphonsäurediestern sind jedoch die Reste R^1 und R^2 als zweiwertige Reste aufzufassen und über eine kovalente Bindung zwischen einem Atom des Rests R^1 und einem Atom des Rests R^2 oder eine zweibindige, verknüpfende Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Sauerstoffatom, einem substituierten, insbesondere mit Sauerstoff substituierten oder unsubstituierten Schwefelatom, einem substituierten, insbesondere mit Alkyl substituierten, Stickstoffatom, einem substituierten, insbesondere mit Sauerstoff substituierten, Phosphoratom und einem substituierten, insbesondere mit Alkyl und Alkoxy substituierten Siliziumatom verknüpft.

Die bevorzugten acyclischen Diphosphonsäurediester (c) besitzen die allgemeine Formel (II):



- worin die Reste R^1 und R^2 die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) besitzen.

Die bevorzugten cyclischen Diphosphonsäurediester (c) leiten sich analog den cyclischen Phosphonsäurediestern von den acyclischen Diphosphonsäurediestern ab, wobei die Reste R^1 und R^2 wie für die Phosphonsäurediester beschrieben miteinander verbunden sind.

5

Als Substituenten für die Reste R^1 und R^2 und die im Falle der cyclischen Verbindungen vorhandene zweibindige, verknüpfende Gruppe kommen alle Gruppen und Atome in Betracht, die die Wirkung der Phosphonsäurediester und der Diphosphonsäurediester (c) nicht beeinträchtigen, die Härtingsreaktionen in den erfindungsgemäßen Gemischen nicht inhibieren und nicht zu unerwünschten Nebenreaktionen führen. Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, Nitrilgruppen oder Nitrogruppen, bevorzugt Halogenatome, insbesondere Fluoratome, Chloratome und Bromatome.

15 Vorzugsweise sind die Reste R^1 und R^2 unsubstituiert.

Bevorzugt werden die Reste R^1 und R^2 aus der Gruppe, bestehend aus Phenyl, Methyl und Ethyl, ausgewählt. Besonders bevorzugt wird Methyl oder Phenyl verwendet.

20

Bevorzugt werden die acyclischen Phosphonsäurediester (c) der allgemeinen Formel (I) oder die acyclischen Diphosphonsäurediester (c) der allgemeinen Formel (II) verwendet. Hierunter sind insbesondere die Dialkylphosphonate und Diarylphosphonate bevorzugt.

25

Besonders bevorzugt werden die Reste R^1 und R^2 der acyclischen Phosphonsäurediester (c) der allgemeinen Formel (I) aus der Gruppe, bestehend aus Phenyl, Methyl und Ethyl, ausgewählt. Insbesondere wird Methyl oder Phenyl verwendet.

30

Ein Beispiel für einen ganzen besonders gut geeigneten Phosphonsäurediester (c) der allgemeinen Formel (I) ist Dimethylphosphonat, das manchmal von der Fachwelt (nicht ganz korrekt) auch als Dimethylphosphit bezeichnet wird. Unter den Diarylphosphonaten ist besonders das Diphenylphosphonat bevorzugt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Komponente (c) in einem Gewichtsanteil von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% bezogen auf das
5 Gewicht der Komponente (b), eingesetzt.

Die Zweikomponenten-Lackzusammensetzung können neben den zwingenden Komponenten (a), (b) und (c) erfindungsgemäß weitere Komponenten (d) enthalten, die sich von den Komponenten (a), (b) und (c) unterscheiden. Die
10 Summe der Komponenten (a), (b), (c) und (d) bildet hierbei das erfindungsgemäße Zweikomponenten-Lacksystem. Derartige Komponenten sind beispielsweise lackübliche Additive und Zusätze wie UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Entschäumer, Emulgatoren, Netzmittel, Haftvermittler, Photoinitiatoren, Radikalfänger, Verlaufmittel, Rheologiehilfsmittel und Lichtschutzmittel. Zu den Komponenten (d)
15 gehören jedoch beispielsweise auch Lösungsmittel oder Pigmente. Die Komponente (d) kann jedoch auch Vernetzer, Bindemittel und/oder katalytisch wirkende Zusätze enthalten, solange diese nicht unter eine der Definitionen der Komponenten (a), (b) oder (c) fallen. Vorzugsweise ist Komponente (d) jedoch kein Vernetzungs- oder Bindemittel. Die Additive und Zusätze (d) können breit variiert werden und werden in
20 dem Fachmann bekannten wirksamen Mengen zugesetzt. Zu der Komponente (d) zählen schließlich auch die Verbindungen, die herstellungsbedingt in den Komponenten (a), (b) und (c) enthalten sind, jedoch nicht unter die Definitionen der Komponenten (a), (b) und (c) fallen, wie beispielsweise Katalysatoren zur Herstellung der entsprechenden Komponenten.

25
Überraschend wurde gefunden, dass erfindungsgemäß eine Verbesserung der Kompatibilität der Komponenten und damit gleichzeitig eine Verbesserung der optischen Eigenschaften der resultierenden Lackschicht unabhängig von einem Zusammenwirken mit aminogruppenhaltigen isocyanatreaktiven Vernetzungs- oder
30 Bindemitteln erzielt werden kann. Insbesondere war überraschend, dass die Vernetzungs- beziehungsweise Bindemittelkomponente (b) frei von gegenüber Isocyanat reaktiven Aminogruppen sein kann und trotzdem die Aufgaben der vorliegenden Erfindung gelöst werden. Im Übrigen ist es nicht notwendig, dass die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Lacksysteme selbstkondensierbare

Vernetzungs- oder Bindemittel wie beispielsweise Silylgruppen tragende Vernetzungs- oder Bindemittel enthalten. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Lacksysteme weniger als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% an selbstvernetzenden, insbesondere über Silylgruppen selbstvernetzenden Vernetzungs- oder Bindemitteln. Bevorzugte erfindungsgemäße Zweikomponenten-Lacksysteme enthalten keine selbstvernetzenden Vernetzungs- oder Bindemittel.

Nach bisheriger Kenntnis der Erfinder kann die zugesetzte Phosphonat-Komponente (c) mit Feuchtigkeit reagieren und damit Nebenreaktionen der Polyisocyanate beispielsweise mit Kondenswasser zurückdrängen, die eine unerwünschte Gelbildung hervorrufen. Andererseits können die Phosphonate über die Phosphor-Wasserstoff-Bindung an die Polyisocyanate addieren oder mit diesen komplexieren, ohne als Vernetzungsmittel zu agieren. Die so gebildeten Addukte oder Komplexe können auf diese Weise einerseits die Reaktivität der freien Polyisocyanate derart positiv beeinflussen, dass eine erhöhte Topfzeit der Zweikomponentenlacke erzielt werden kann. Andererseits können die Addukte oder Komplexe aus Phosphonat und Polyisocyanat eine verbesserte Kompatibilität gegenüber der Komponente (b) bewirken. Auf diese Weise ist selbst der Einsatz hochpolarer, hochreaktiver, stark vernetzender hydroxyfunktioneller Vernetzungs- und/oder Bindemittel (b) möglich, ohne dass es zu unerwünschten Trübungen im flüssigen oder gehärteten Lacksystem kommt oder sich die Topfzeiten stark verkürzen.

Weiterhin kann eine Verbesserung der Mikroindentations-Härte der erfindungsgemäß resultierenden Lackschichten insbesondere in auf eine mögliche Umesterungsreaktion der Phosphonate bei erhöhten Temperaturen zurückgeführt werden, in der hydrolysierte Phosphonate mit den als Komponente (b) eingesetzten hydroxyfunktionellen Vernetzungsmitteln oder Bindemitteln in einer Vernetzungsreaktion reagieren.

Als Lösemittel zur Verdünnung der erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Lacksysteme werden bevorzugt aromatische und/oder estergruppenhaltige, nicht-

protische Lösemittel verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Lacksystems, durch den Schritt des
5 homogenen Vermischens der Komponenten (a), (b) und (c), wobei vorzugsweise in Schritt (A) eine Vormischung (V1) aus den Komponenten (b) und (c) und gegebenenfalls der Komponente (d) oder eines Teils der Komponente (d) hergestellt wird und in

Schritt (B) diese Vormischung V1 mit der Komponente (a) oder einer Vormischung
10 (V2) aus Komponente (a) und gegebenenfalls der Komponente (d) oder eines Teils der Komponente (d), vermischt wird.

In der Praxis liegt Komponente (b) herstellungsbedingt bereits häufig gelöst oder dispergiert in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch
15 gegebenenfalls neben anderen Zusätzen vor. Mit anderen Worten liegt Komponente (b) häufig bereits vorvermischt mit Additiven oder anderen Zusätzen, d. h. Verbindungen der Komponente (d) vor.

Auch Komponente (a) liegt häufig in organischen Lösungsmitteln, die somit unter die
20 Definition der Komponente (d) fallen vor. Entsprechendes gilt auch für Komponente (c).

Alternativ zu obigem Vorgehen kann auch die Komponente (a) vorvermischt mit Komponente (c) und gegebenenfalls Komponente (d) oder einem Teil der
25 Komponente (d) vorliegen und anschließend mit einer Mischung aus Komponente (b) und gegebenenfalls Komponente (d) oder einem Teil der Komponente (d) vermischt werden.

Nachteilig ist es im allgemeinen die Komponenten (a) und (b) in Abwesenheit der
30 Komponente (c) zu vermischen, da dann der positive Einfluss auf die Topfzeit und Kompatibilitätserhöhung zwischen Komponente (a) und (b) bis zum Zeitpunkt der Zumischung der Komponente (c) nicht gegeben ist.

Vor der Applikation werden die Komponenten wie vorstehend angegeben zunächst

innig vermischt, wobei sich das Mischungsverhältnis der Komponenten (a) und (b) aus dem Gehalt an gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen der Komponente (b) und dem Gehalt an Isocyanatgruppen in Komponente (a) unter Berücksichtigung der gewünschten Stöchiometrie ergibt. Erfindungsgemäß beträgt
5 das bevorzugt eingesetzte Molverhältnis isocyanatreaktiver Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen 1 : 0,8 bis 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1 : 0,9 bis 1 : 1,3.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben als Komponente
10 (c) beschriebenen Phosphonsäurediester und Diphosphonsäurediester in Zweikomponenten-Lacksystemen, die ein oder mehrere Polyisocyanate und ein oder mehrere oligomere oder polymere Verbindungen die zwei oder mehr gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen tragen, zur Verlängerung der Topfzeit. Eine
15 Verlängerung der Topfzeit bedeutet, dass die Topfzeit gegenüber identisch zusammengesetzten Lacksystemen, die jedoch ohne Verwendung bzw. Zusatz eines Phosphonsäurediesters oder Diphosphonsäurediesters hergestellt werden, verlängert ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen
20 Zweikomponenten-Lacksysteme als Klarlack, insbesondere in der Automobil-Mehrschichtlackierung.

Das erfindungsgemäß hergestellte Zweikomponenten-Lacksystem kann nach
25 bekannten Verfahren wie Spritzen, Tauchen, Walzen oder Rakeln aufgetragen werden. Dabei kann das zu beschichtende Substrat bereits mit weiteren Lackschichten, insbesondere mit den entsprechenden Lackschichten einer 3-Schicht- oder 4-Schicht-Automobil-Mehrschichtlackierung, versehen sein. Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Zweikomponenten-Lacksystem als Klarlack, wobei es im so genannten Nass-in-Nass-Verfahren auf eine
30 Basislackschicht aufgetragen wird, und anschließend beide Lackschichten gemeinsam gehärtet werden.

Die Aushärtung des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Lacksystems kann durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Sie erfolgt bevorzugt im Bereich

von 50°C bis 170°C, besonders bevorzugt im Bereich von 80°C bis 150°C.

Die resultierende Schichtdicke der auf diese Weise entstandenen Klarlackschicht beträgt bevorzugt zwischen 20 µm und 60 µm, besonders bevorzugt zwischen 25
5 µm und 45 µm.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können beispielsweise zur Erzeugung von Klarlackschichten in der Fahrzeugindustrie, zur Herstellung von Reparaturlacken oder als Decklacke eingesetzt werden.

10 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne diese zu beschränken.

BEISPIELE

15 Herstellungsbeispiel 1 (Hydoxyl-funktionalisiertes Acrylharzes A1)

Ein Reaktionsgefäß wurde mit einem Kühler versehen und mit Stickstoff beschickt. 720,86 Gewichtsteile Pentylacetat wurden vorgelegt und unter Rühren auf 135°C
20 erhitzt.

Es werden zwei Zugabemischungen hergestellt. Mischung 1 besteht aus 483,13 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat, 260,7 Gewichtsteilen Styrol und 789,9 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat.

25 Mischung 2 besteht aus 92,02 Gewichtsteilen Pentylacetat und 153,4 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (TBPEH).

10 Nachdem die vorgelegte Reaktionsmischung auf 135°C erwärmt wurde, wurde die Mischung 2 langsam über einen Zeitraum von 285 Minuten hinzugegeben. 15 Minuten nach Beginn der Zugabe von Mischung 2, wurde mit der Zugabe von Mischung 1 begonnen. Mischung 1 wurde langsam und gleichmäßig über einen Zeitraum von 240 Minuten zugesetzt. Nach der vollständigen Zugabe von Mischung 2 wurde die Reaktionsmischung zur Nachpolymerisation 120 Minuten bei 135°C

gerührt.

Der feste Anteil des Produktes betrug 65,8 %, die Säurezahl betrug 2,3 mg KOH/g (bezogen auf das feste Produkt) und die Viskosität betrug 18 d Pa s (bei 23°C). Die
5 Hydroxylzahl betrug 200 g KOH/g.

Herstellungsbeispiel 2 (Hydoxyl-funktionalisiertes Acrylharzes A2)

Ein Reaktionsgefäß wurde mit einem Kühler versehen und mit Stickstoff beschickt.
10 720,86 Gewichtsteile Pentylacetat wurden vorgelegt und unter Rühren auf 135°C erhitzt.

Es werden zwei Zugabemischungen hergestellt. Mischung 1 besteht aus 498,5 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat, 283,7 Gewichtsteilen Styrol, 728,53
15 Gewichtsteilen 4-Hydroxylbutylacrylat und 23,01 Gewichtsteil Acrylsäure.

Mischung 2 besteht aus 92,02 Gewichtsteilen Pentylacetat und 153,4 Gewichtsteilen TBPEH.

20 Nachdem die vorgelegte Reaktionsmischung auf 135°C erwärmt wurde, wurde die Mischung 2 langsam über einen Zeitraum von 285 Minuten hinzugegeben. 15 Minuten nach Beginn der Zugabe von Mischung 2, wurde mit der Zugabe von Mischung 1 begonnen. Mischung 1 wurde langsam und gleichmäßig über einen Zeitraum von 240 Minuten zugesetzt. Nach der vollständigen Zugabe von Mischung
5 2 wurde die Reaktionsmischung zur Nachpolymerisation 120 Minuten bei 135°C gerührt.

Der feste Anteil des Produktes betrug 65,7 %, die Säurezahl betrug 11,6 mg KOH/g (bezogen auf das feste Produkt) und die Viskosität betrug 15 d Pa s (bei 23°C). Die
0 Hydroxylzahl betrug 185 g KOH/g.

Herstellungsbeispiel 3 (Hydoxyl-funktionalisiertes Acrylharzes A3)

Ein Reaktionsgefäß wurde mit einem Kühler versehen und mit Stickstoff beschickt.

720,86 Gewichtsteile Pentylacetat wurden vorgelegt und unter Rühren auf 135°C erhitzt.

Es werden zwei Zugabemischungen hergestellt. Mischung 1 besteht aus 368,10
5 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat, 460,12 Gewichtsteilen Styrol, 452,45
Gewichtsteilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 230,06 Gewichtsteilen 4-
Hydroxybutylacrylat und 23,01 Gewichtsteil Acrylsäure.

Mischung 2 besteht aus 92,02 Gewichtsteilen Pentylacetat und 153,4 Gewichtsteilen
10 TBPEH.

Nachdem die vorgelegte Reaktionsmischung auf 135°C erwärmt wurde, wurde die
Mischung 2 langsam über einen Zeitraum von 285 Minuten hinzugegeben. 15
Minuten nach Beginn der Zugabe von Mischung 2, wurde mit der Zugabe von
15 Mischung 1 begonnen. Mischung 1 wurde langsam und gleichmäßig über einen
Zeitraum von 240 Minuten zugesetzt. Nach der vollständigen Zugabe von Mischung
2 wurde die Reaktionsmischung zur Nachpolymerisation 120 Minuten bei 135°C
gerührt.

10 Der feste Anteil des Produktes betrug 68,2 %, die Säurezahl betrug 14,02 mg KOH/g
(bezogen auf das feste Produkt) und die Viskosität betrug 6,8 d Pa s (bei 23°C). Die
Hydroxylzahl betrug 186 g KOH/g.

5 **Beispiele 1 – 4 (erfindungsgemäßer Klarlack mit unterschiedlichen Mengen
von Dimethylphosphonat – Mikroindentations-Härte)**

Die Gewichtsteile der Rohmaterialien für die Farben in Tabelle 1 wurden
nacheinander zusammengegeben und homogenisiert um die
Basiszusammensetzung herzustellen.

)

Tabelle 1

Rohmaterial	Versuch Nr. 1	Versuch Nr.2	Versuch Nr.3	Versuch Nr. 4
Acrylharz A 1 aus Herstellungsbeispiel 1	81,23	81,23	81,23	81,23
Butanol	1,54	1,54	1,54	1,54
Glykolsäure-n-butyl- ester	4,76	4,76	4,76	4,76
1-Methoxy-2- propylacetat	8,01	8,01	8,01	8,01
Pentylacetat	9,61	9,61	9,61	9,61
Butyldiglycolacetat	4,95	4,95	4,95	4,95
Ethoxypropylacetat	2,43	2,43	2,43	2,43
Xylol	1,35	1,35	1,35	1,35
Dimethylphosphonat	0	1,19	2,39	4,77
Byk 331	0,09	0,09	0,09	0,09
Byk ES-80	0,19	0,19	0,19	0,19
Tinuvin 292	0,93	0,93	0,93	0,93
Tinuvin 384	1,12	1,12	1,12	1,12

Byk 331 ist ein silikonbasiertes Oberflächenadditiv der Firma Byk Chemie, Byk ES-
5 80 ist ein Additiv zur Erhöhung der Leitfähigkeit elektrostatisch verspritzbarer Lacke
der Firma Byk Chemie, Tinuvin 292 und Tinuvin 384 sind speziell für Lacke
entwickelte Lichtstabilisatoren der Firma Ciba Spezialitätenchemie

Als Härter wurde das auf Hexamethyldiisocyanat basierende Polyisocyanat
0 Basonat HI 190 (beziehbar von der BASF AG) verwendet. Die im Folgenden
aufgeführten Gewichtsteile des Härters wurden zu jeweils 100 Gewichtsteilen der in
Tabelle 1 aufgeführten Basiszusammensetzungen zugefügt:

Versuch Nr. 1: 38,5

5 Versuch Nr. 2: 38,1

Versuch Nr. 3: 37,7

Versuch Nr. 4: 37,2

Die Zweikomponenten-Klarlacke aus den experimentellen Beispielen 1 bis 4 wurden auf Testpanels aufgetragen. Jedes dieser Panels wurde beschichtet mit einem normalen, bekannten, kathodisch abgeschiedenen, thermisch gehärteten Elektrolack, einem konventionellen, bekannten, thermisch gehärteten Primer-Lackierung und einer Schicht eines kommerziell erhältlichen, lösungsmittelbasierten, silbernen oder schwarzen Basislacks der BASF Coatings AG, und 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Die Schicht des Basislacks und die Schicht des Klarlacks wurden gemeinsam bei 140° für 22 Minuten getrocknet. Der resultierende Basislack hatte eine Schichtdicke von 7,5 µm und der Klarlack eine Schichtdicke von 40 µm.

Die Untersuchung der resultierenden Testpanels bezüglich der Mikroindentations-Härte belegt den positiven Einfluss des Dimethylphosphonates auf die Mikroindentations-Härte des entstandenen Films. Zusätzlich konnte visuell eine erhebliche Verbesserung des Aussehens festgestellt werden.

Tabelle 2

	Mikroindentations-Härte [N/mm ²]	Aussehen (visuelle Beurteilung)
Versuch Nr. 1	60	unebene Oberfläche, Orange-Peel
Versuch Nr. 2	72	gut, sehr viel weniger Orange-Peel als im Versuch 1
Versuch Nr. 3	73	gut, sehr viel weniger Orange-Peel als im Versuch 1
Versuch Nr. 4	79	gut, sehr viel weniger Orange-Peel als im Versuch 1

Eine eindeutige Verbesserung der Mikroindentations-Härte (bestimmt nach ASTM E 384 (1999)) konnte beobachtet werden.

Beispiele 5-7 (erfindungsgemäßer Klarlack mit unterschiedlichen Mengen von Dimethylphosphonat - Verlängerung der Topfzeit)

Die Gewichtsteile Rohmaterialien für die Lacke gemäß Tabelle 3 wurden nacheinander zusammengegeben und homogenisiert, um die Basiszusammensetzung herzustellen.

Tabelle 3

Rohmaterial	Versuch Nr. 5	Versuch Nr. 6	Versuch Nr. 7
Acrylharz A 2 aus Herstellungsbeispiel 2	53,39	53,39	53,39
Acrylharz A 3 aus Herstellungsbeispiel 3	16,99	16,99	16,99
Butanol	1,30	1,30	1,30
Glykolsäure-n-Butyl- ester	4,03	4,03	4,03
1-Methoxy-2- propylacetat	6,78	6,78	6,78
Pentylacetat	8,14	8,14	8,14
Butyldiglycolacetat	4,19	4,19	4,19
Ethoxypropylacetat	2,05	2,05	2,05
Xylol	1,15	1,15	1,15
Dimethylphosphonat	0	6	12
Byk 331	0,08	0,08	0,08
Byk ES-80	0,16	0,16	0,16
Tinuvin 292	0,79	0,79	0,79
Tinuvin 384	0,95	0,95	0,95

Byk 331 ist ein silikonbasiertes Oberflächenadditiv der Firma Byk Chemie, Byk ES-80 ist ein Additiv zur Erhöhung der Leitfähigkeit elektrostatisch verspritzbarer Lacke der Firma Byk Chemie, Tinuvin 292 und Tinuvin 384 sind speziell für Lacke entwickelte Lichtstabilisatoren der Firma Ciba Spezialitätenchemie.

Als Härter wurde das auf Hexamethylendiisocyanat basierende Polyisocyanat Basonat HI 190 (beziehbar von der BASF AG) verwendet. Die im Folgenden aufgeführten Gewichtsteile des Härters wurden zu jeweils 100 Gewichtsteilen der in Tabelle 1 aufgeführten Basiszusammensetzungen zugefügt:

Versuch Nr. 5: 36

Versuch Nr. 6: 34

5 Versuch Nr. 7: 32

Die visuelle Überprüfung der resultierenden Testflächen auf das Aussehen hin zeigte den positiven Einfluss, der sich durch Dimethylphosphonat auf die Oberflächenglätte des entstandenen Films ergibt (Tabelle 4). Die Topfzeit wurde ebenfalls bestimmt (Tabelle 4). Hier wurde ein noch viel ausgeprägter positiver Einfluss durch das
5 Dimethylphosphonat hervorgerufen.

Tabelle 4

	Aussehen, visuelle Inspektion	Topfzeit des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Lacksystems [Minuten]
Versuch Nr. 5	unebene Oberfläche, Orange-Peel	270
Versuch Nr. 6	besser als Versuch Nr.5, immer noch Orange-Peel	420
Versuch Nr. 7	hervorragender Verlauf glatte Oberfläche	über 480

Die Topfzeit wurde in einem geschlossenen Behälter ermittelt. Eine Mischung der
10 Basiszusammensetzungen und des Härteres wurden beobachtet, während der Behälter in regelmäßigen Intervallen von 30 Minuten bewegt wurde, bis die Mischung nicht mehr flüssig war.

Patentansprüche

1. Zweikomponenten-Lacksystem, umfassend
als Komponente (a) ein oder mehrere Polyisocyanate,
5 als Komponente (b) eine oder mehrere mit Komponente (a) reaktive,
oligomere und/oder polymere Verbindungen und
als Komponente (c) ein oder mehrere Phosphonate ausgewählt aus der
Gruppe der Phosphonsäurediester und
Diphosphonsäurediester,
10 wobei
(i) Komponente (b) alle im Zweikomponenten-Lacksystem enthaltenen
mit Komponente (a) reaktiven, oligomeren und/oder polymeren
Verbindungen enthält und
(ii) Komponente (b) höchstens 15 Gew.-% bezogen auf das
15 Gesamtgewicht der Komponente (b) an oligomeren und/oder
polymeren Verbindungen enthält, die gegenüber Isocyanat reaktive
Aminogruppen tragen.
2. Zweikomponenten-Lacksystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
20 Komponente (c) ausgewählt ist aus der Gruppe der Dialkylphosphonate und der
Diarylphosphonate.
3. Zweikomponenten-Lacksystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, dass Komponente (c) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend
5 aus Dimethylphosphonat, Diethylphosphonat und Diphenylphosphonat.
4. Zweikomponenten-Lacksystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Komponente (c) in einem Gewichtsanteil von 1 bis 25
Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf
0 das Gewicht der Komponente (b), eingesetzt wird.
5. Zweikomponenten-Lacksystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass Komponente (b) ein mindestens zwei Hydroxylgruppen
tragender Polyester oder ein mindestens zwei Hydroxylgruppen tragendes

Poly(meth)acrylat ist.

- 5 6. Zweikomponenten-Lacksystem nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxylzahl der Komponente (b) zwischen 100 und 250 mg KOH pro Gramm der Komponente (b) beträgt.
- 10 7. Zweikomponenten-Lacksystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (b) höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b) an oligomeren oder polymeren Verbindungen enthält, die gegenüber Isocyanat reaktive Aminogruppen tragen.
- 15 8. Zweikomponenten-Lacksystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (a) ein Diisocyanat oder ein Oligomeres eines Diisocyanats ist.
9. Zweikomponenten-Lacksystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomere des Diisocyanats ein Isocyanurat oder Uretidion ist.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponenten-Lacksystems nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Komponenten (a), (b) und (c) homogen vermischt werden und in einem Schritt (A) eine Vormischung (V1) aus den Komponenten (b) und (c) und gegebenenfalls der Komponente (d) oder eines Teils der Komponente (d) hergestellt wird und in einem
5 Schritt (B) die Vormischung V1 mit der Komponente (a) oder einer Vormischung (V2) aus Komponente (a) und gegebenenfalls der Komponente (d) oder eines Teils der Komponente (d), vermischt wird.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponenten-Lacksystems nach Anspruch 10, wobei die Komponenten (a), (b) und/oder (c) mit Komponente (d) oder einem Teil der Komponente (d) vorgemischt eingesetzt werden.
12. Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponenten-Lacksystems nach Anspruch

10 oder 11, wobei Komponente (d) aus einem Lösungsmittel und gegebenenfalls weiteren lacküblichen Additiven und Zusätzen besteht.

- 5 13. Verwendung eines Zweikomponenten-Lacksystems nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Klarlack, vorzugsweise als Klarlack einer Automobil-Mehrschichtlackierung.
- 10 14. Verwendung der Phosphonsäurediester und Diphosphonsäurediester definiert wie in Ansprüchen 1 bis 9 in Zweikomponenten-Lacksystemen, die ein oder mehrere Polyisocyanate (a) und ein oder mehrere oligomere oder polymere Verbindungen (b), die zwei oder mehr gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen tragen, enthalten, zur Verlängerung der Topfzeit.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/002291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/62 C08G18/79 C09D175/04 C08K5/524

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)

C08G C09D C08K

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	US 2006/009606 A1 (HERMANN ULRICH [AT] ET AL) 12 January 2006 (2006-01-12) paragraphs [0003], [0004], [0008] - [0010], [0014], [0017], [0028], [0034] - [0008], [0042]	1-13
A	EP 0 882 748 A (ROHM & HAAS [US]) 9 December 1998 (1998-12-09) page 2, lines 24-48 page 4, lines 32-53 page 7, lines 11-17; example 6; table 1	1-14
A	DE 10 2004 060966 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 29 June 2006 (2006-06-29) cited in the application paragraphs [0026] - [0046]	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

E earlier 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

24 Juni 2008

Date of mailing of the international search report

01/07/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, Ute

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/002291

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006009606 A1	12-01-2006	EP 1789467 A1 WO 2006014485 A1	30-05-2007 09-02-2006
EP 0882748 A	09-12-1998	AU 6801298 A BR 9801774 A CA 2238576 A1 CN 1201808 A JP 10338769 A	10-12-1998 06-07-1999 05-12-1998 16-12-1998 22-12-1998
DE 102004060966 A1	29-06-2006	EP 1828276 A1 WO 2006063976 A1	05-09-2007 22-06-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/002291

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G18/62 C08G18/79 C09D175/04 C08K5/524

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C09D C08K

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*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/009606 A1 (HERMANN ULRICH [AT] ET AL) 12. Januar 2006 (2006-01-12) Absätze [0003], [0004], [0008] - [0010], [0014], [0017], [0028], [0034] - [0008], [0042]	1-13
A	EP 0 882 748 A (ROHM & HAAS [US]) 9. Dezember 1998 (1998-12-09) Seite 2, Zeilen 24-48 Seite 4, Zeilen 32-53 Seite 7, Zeilen 11-17; Beispiel 6; Tabelle 1	1-14
A	DE 10 2004 060966 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 29. Juni 2006 (2006-06-29) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0026] - [0046]	1-14

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. Juni 2008	01/07/2008

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 Neugebauer, Ute
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002291

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006009606 A1	12-01-2006	EP 1789467 A1 WO 2006014485 A1	30-05-2007 09-02-2006
EP 0882748 A	09-12-1998	AU 6801298 A BR 9801774 A CA 2238576 A1 CN 1201808 A JP 10338769 A	10-12-1998 06-07-1999 05-12-1998 16-12-1998 22-12-1998
DE 102004060966 A1	29-06-2006	EP 1828276 A1 WO 2006063976 A1	05-09-2007 22-06-2006