

(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
25. Juni 2009 (25.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/077182 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/20 (2006.01) *C08G 18/79* (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01) *C08K 3/32* (2006.01)
C08G 18/77 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/010810

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Dezember 2008 (18.12.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 061 855.9
19. Dezember 2007 (19.12.2007) 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): POPPE, Andreas
[DE/DE]; Zum Alsterbach 10, 48324 Sendenhorst (DE).
HOLTSCHULTE, Sabine [DE/DE]; Heide 40, 48308
Senden (DE). FELDMANN, Björn [DE/DE]; Kardinalstr.
35, 48165 Münster (DE). HILGE, Oliver [DE/DE]; Mer-
scher Weg 17, 48317 Drensteinfurt (DE). KLEIN, Günter
[DE/DE]; Neisemeyerweg 23, 48165 Münster (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,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, 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
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(54) Title: COATING COMPOSITION HAVING A HIGH SCRATCH RESISTANCE AND WEATHERING STABILITY

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL MIT HOHER KRATZBESTÄNDIGKEIT UND WITTERUNGSSTABILITÄT

(57) Abstract: The present invention relates to a coating composition containing (a) at least one hydroxyl-containing compound (A), (b) at least one compound (B) having free and/or blocked isocyanate groups and (c) at least one phosphate-containing catalyst (C) for the crosslinking of silane groups, (d) at least one further catalyst (D), where one or more constituents of the coating composition contain hydrolyzable silane groups, characterized in that the catalyst (D) is a bicyclic amine.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel enthaltend (a) mindestens eine Hydroxylgruppenhaltige Verbindung (A), (b) mindestens eine Verbindung (B) mit freien und/oder blockierten Isocyanatgruppen, und (c) mindestens einen phosphathaltigen Katalysator (C) für die Vernetzung von Silangruppen, (d) mindestens einen weiteren Katalysator (D), wobei ein oder mehrere Bestandteile des Beschichtungsmittels hydrolysierbare Silangruppen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (D) ein bicyclisches Amin ist.

WO 2009/077182 A1

Beschichtungsmittel mit hoher Kratzbeständigkeit und Witterungsstabilität

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungsmittel enthaltend

- 5 (a) mindestens eine hydroxylgruppenhaltige Verbindung (A),
- (b) mindestens eine Verbindung (B) mit freien und/oder blockierten Isocyanatgruppen, und
- (c) mindestens einen phosphorhaltigen Katalysator (C) für die Vernetzung von Silangruppen,
- 10 (d) mindestens einen weiteren Katalysator (D)

wobei ein oder mehrere Bestandteile des Beschichtungsmittels hydrolysierbare Silangruppen enthalten.

- 15 In der WO-A-01/98393 werden 2K-Beschichtungsmittel beschrieben, welche ein Polyol als Bindemittelkomponente sowie als Vernetzerkomponente ein Polyisocyanat, welches teilweise mit Alkoxysilylgruppen funktionalisiert ist, enthalten. Diese Beschichtungsmittel werden als Primer eingesetzt und auf die Haftung mit metallischen Untergründen, insbesondere Aluminium-Untergründe, optimiert. Auf
- 20 diese Beschichtungsmittel können im Rahmen einer OEM-Serienlackierung oder einer Reparaturlackierung Basislack-Klarlack-Aufbauten aufgebracht werden. Hinsichtlich der Kratzfestigkeit und der Witterungsstabilität sind die Beschichtungsmittel gemäß WO 01/98393 nicht optimiert. Es wird keine Aussage zum quantitativen Umsatz der Silangruppen und/oder der Isocyanatgruppen während
- 25 der Vernetzungsreaktion gemacht.

- In EP-A-0 994 117 werden feuchtehärtbare Mischungen beschrieben, welche eine Polyolkomponente und eine Polyisocyanat-Komponente, die teilweise mit einem bevorzugt zu einem Aspartat umgesetzten Monoalkoxysilylalkylamin umgesetzt sein
- 30 kann, enthalten. Beschichtungen aus solchen Mischungen weisen zwar eine gewisse Härte auf, sind jedoch hinsichtlich Witterungsstabilität und insbesondere hinsichtlich ihrer Kratzfestigkeit für OEM-Anwendungen nur bedingt geeignet.

US-A-2006/0217472 beschreibt Beschichtungsmittel, welche ein hydroxyfunktionelles Acrylat, eine niedermolekulare Polyol-Komponente, ein Polyisocyanat sowie eine aminofunktionelle Alkoxysilylkomponente, bevorzugt Bisalkoxysilylamin, enthalten können. Solche Beschichtungsmittel werden als Klarlack in Basislack-Klarlack-Aufbauten eingesetzt und führen zu kratzfesten Beschichtungen. Sie sind allerdings nur sehr bedingt lagerfähig und die resultierenden Beschichtungen weisen eine geringe Witterungsstabilität, insbesondere gegen UV-Strahlung im Feucht-Trocken-Zyklus, auf.

10 In WO 2006/042585 werden Klarlacke, die für die OEM-Serienlackierung geeignet sind, beschrieben, welche als Hauptbindemittelkomponente Polyisocyanate, deren Isocyanatgruppen vorzugsweise zu mehr als 90 mol-% mit Bisalkoxysilylaminen umgesetzt sind, enthalten. Solche Klarlacke weisen eine ausgezeichnete Kratzbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit auf. Allerdings besteht noch Bedarf nach weiterer Verbesserung der Witterungsstabilität, insbesondere gegen Rissbildung bei UV-Bestrahlung im Feucht-Trockenzyklus, bei Erhalt des hohen Niveaus der Kratzfestigkeit.

EP-A-1 273 640 beschreibt 2K-Beschichtungsmittel, bestehend aus einer Polyol-Komponente und einer Vernetzerkomponente, bestehend aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten, wobei 0,1 bis 95 mol-% der ursprünglich freien vorhandenen Isocyanatgruppen mit Bisalkoxysilylamin umgesetzt ist. Diese Beschichtungsmittel können für die OEM-Serienlackierung eingesetzt werden und weisen nach ihrer vollständigen Härtung eine gute Kratzbeständigkeit bei gleichzeitig guter Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse auf. Jedoch neigen diese Beschichtungsmittel besonders stark zur Nachvernetzung, was eine - direkt nach der thermischen Endhärtung - nur unzureichende Kratzfestigkeit der Beschichtungen zur Folge hat. Ebenso wirkt sich die starke Nachvernetzung negativ auf die Witterungsstabilität aus, da eine erhöhte Gefahr von Spannungsrissen besteht.

30

Die oben beschriebenen Beschichtungsmittel, die durch den Einsatz von organofunktionellen Silanen sowohl anorganische als auch organische Bestandteile enthalten, werden auch als anorganisch-organische Beschichtungsmittel bezeichnet.

Je nach der verwendeten Formulierung können Oberflächen mit extremer Kratzbeständigkeit hergestellt werden.

Es ist in der Literatur bekannt, dass Vernetzungsreaktionen mit Hilfe von sehr unterschiedlichen Katalysatoren beschleunigt werden können. Während sich als Katalysatoren für die Isocyanat-Vernetzung insbesondere tertiäre Amine oder bestimmte Metallkatalysatoren eignen (siehe u.a. M. Dahm, K. Uhlig, Kunststoffhandbuch 7, Seite 92 ff.), werden zur Katalyse der Silankondensationsreaktionen insbesondere Säuren, speziell auch blockierte Phosphorsäureteilester eingesetzt. In derartigen anorganischen-organischen Hybridsystemen kann es zu unerwünschten Wechselwirkungen zwischen den jeweils eingesetzten Katalysatoren kommen, weil einige Katalysatoren einerseits jeweils eine Reaktion beschleunigen und die andere simultan ablaufende Reaktion unter Umständen inhibieren. Des weiteren müssen Aspekte der Umweltverträglichkeit von Katalysatoren berücksichtigt werden. So ist u. a. der Einsatz von Zinn – haltigen Katalysatoren nur sehr eingeschränkt in der Praxis möglich, da diese Materialien sehr toxisch auf den menschlichen Organismus wirken. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass der Einsatz eines einzelnen Katalysators in der Regel nicht ausreicht, um beide Vernetzungsreaktionen entsprechend zu beschleunigen. Häufig führt dies in der Praxis dazu, dass vergleichsweise niedrige Umsätze zumindest bei einer der Vernetzungsreaktionen festgestellt werden, z. B. bei der Isocyanatreaktion nur ca. 20%.

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Beschichtungsmittel, insbesondere für die Klarlackschicht bei OEM-Serienlackierungen und bei Automobilreparaturlackierungen, zur Verfügung zu stellen, die zu einem hochgradig witterungsstabilen Netzwerk führen, wobei die unerwünschte Ausbildung von hydrolyse- und witterungslabilen Gruppierungen weitestgehend unterdrückt wird, um eine hohe Säurebeständigkeit zu gewährleisten. Daneben sollen die Beschichtungsmittel zu Beschichtungen führen, welche schon direkt nach der thermischen Härtung hochgradig kratzfest sind und insbesondere einen hohen Glanzerhalt nach Kratzbelastung aufweisen. Weiterhin sollten sich die Be-

schichtungen und Lackierungen, speziell die Klarlackierungen, auch in Schichtdicken > 40 µm herstellen lassen, ohne dass Spannungsrisse auftreten. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Verwendung der Beschichtungen und Lackierungen, insbesondere der Klarlackierungen, in dem technologisch und
5 ästhetisch besonders anspruchsvollen Gebiet der Automobilserienlackierung (OEM).

Insbesondere sollten Klarlackierungen mit hoher Beständigkeit, besonders gegen Rissbildung, bei Bewitterung mit UV-Strahlung im Feucht-Trockenzyklus in Kombination mit ausgezeichneter Kratzfestigkeit zur Verfügung gestellt werden.

10

Darüber hinaus sollen die neuen Beschichtungsmittel einfach und sehr gut reproduzierbar herstellbar sein und während der Lackapplikation keine ökologischen Probleme bereiten.

15 Eine wesentliche Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, bei Lacken, die durch eine Hydrolyse von Alkoxysilanverbindungen und zusätzlich durch die Reaktion von Isocyanatgruppen mit Hydroxylgruppen ausgehärtet werden, eine möglichst vollständige Umsetzung beider Reaktionen zu erzielen. Insbesondere soll der Isocyanatumsatz gesteigert werden, ohne dass die Silanvernetzung negativ
20 beeinflusst wird. Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch den Einsatz von bicyclischen Aminen zur Blockierung von Phosphorsäurekatalysatoren gelöst werden kann.

Lösung der Aufgabe

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Beschichtungsmittel der eingangs genannten Art, bei denen der Katalysator (D) ein bicyclisches Amin ist.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann
30 nicht vorhersehbar, dass die Aufgaben, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lagen, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels gelöst werden konnten.

Die erfindungsgemäßen Komponenten können besonders einfach und sehr gut reproduzierbar hergestellt werden und bereiten bei der Lackapplikation keine signifikanten toxikologischen und ökologischen Probleme.

- 5 **Vorteilhafte Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.**

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel liefern neue Beschichtungen und Lackierungen, speziell Klarlackierungen, die hoch kratzfest sind und im Gegensatz
10 zu gängigen hochvernetzten kratzfesten Systemen säureresistent sind. Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Lackierungen, speziell die Klarlackierungen, auch in Schichtdicken $> 40 \mu\text{m}$ herstellen, ohne dass Spannungsrisse auftreten. Deswegen können die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Lackierungen, insbesondere die Klarlackierungen, in dem technologisch und
15 ästhetisch besonders anspruchsvollen Gebiet der Automobilserienlackierung (OEM) eingesetzt werden. Dabei zeichnen sie sich durch eine besonders hohe Waschstraßenbeständigkeit und Kratzfestigkeit aus. Insbesondere ist die hohe Kratzfestigkeit der Beschichtungen direkt nach der Endhärtung der Beschichtungen gegeben, so dass die Beschichtungen direkt im Anschluß an die Endhärtung
20 problemlos gehandhabt werden können. Außerdem ist die Beständigkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungen gegen Rissbildung bei UV-Strahlung und Feucht-Trockenwechsel im CAM180-Test (nach DIN EN ISO 11341 Feb 98 und DIN EN ISO 4892-2 Nov 00) in Kombination mit einer hohen Kratzfestigkeit ausgezeichnet.

25

Es wird angenommen, dass die vorstehend beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften auf den vollständigen Ablauf der simultan stattfindenden Vernetzungsreaktionen zurückzuführen ist.

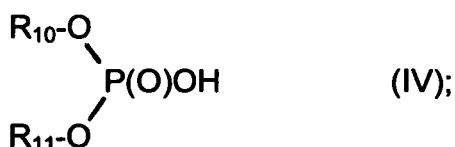
30 **Beschreibung der Erfindung**

Als Katalysatoren (C) für die Silanvernetzung werden phosphor- und stickstoff-haltige Katalysatoren eingesetzt. Dabei können auch Mischungen aus zwei oder mehreren verschiedenen Katalysatoren (C) eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete phosphorhaltige Katalysatoren (C) sind substituierte Phosphonsäurediester und Diphosphonsäurediester, vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen Phosphonsäurediestern, cyclischen Phosphonsäurediestern, acyclischen Diphosphonsäurediestern und cyclischen Diphosphonsäurediestern. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-102005045228 beschrieben.

Insbesondere werden aber als Katalysator (C) substituierte Phosphorsäuremonoester und Phosphorsäurediester, vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen Phosphorsäurediestern und cyclischen Phosphorsäurediestern, besonders bevorzugt Aminaddukte der Phosphorsäure-mono- und -di-ester, eingesetzt.

Dabei werden die acyclischen Phosphorsäurediester (C) insbesondere aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen Phosphorsäurediestern (C) der allgemeinen Formel (IV):



ausgewählt, wobei die Reste R_{10} und R_{11} aus der Gruppe, bestehend aus:

- substituiertem und unsubstituiertem Alkyl- mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 16 und insbesondere 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl- mit 3 bis 20, vorzugsweise 3 bis 16 und insbesondere 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und Aryl- mit 5 bis 20, vorzugsweise 6 bis 14 und insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen,

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

- substituiertem und unsubstituiertem Rest- der vorstehend aufgeführten Art, enthaltend mindestens ein, insbesondere ein, Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoffatom, Schwefelatom, Stickstoffatom, Phosphoratom und Siliziumatom, insbesondere Sauerstoffatom, Schwefelatom und Stickstoffatom

ausgewählt werden und zusätzlich auch Wasserstoff darstellen können (Teilveresterung).

Die Katalysatoren (C) werden vorzugsweise in Anteilen von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in Anteilen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die nicht flüchtigen Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels, eingesetzt

Beispiele für geeignete Katalysatoren (D) sind 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Die Katalysatoren werden vorzugsweise in Anteilen von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in Anteilen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die nicht flüchtigen Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels, eingesetzt.

Dabei hat auch die eingesetzte Menge des Katalysators einen gewissen Einfluß auf die Vernetzung, da eine geringere Wirksamkeit des Katalysators durch entsprechend höhere Einsatzmengen teilweise kompensiert werden kann.

Die Struktureinheiten mit hydrolysierbaren Silangruppen

Es ist erfindungswesentlich, dass ein oder mehrere Bestandteile des Beschichtungsmittels hydrolysierbare Silangruppen enthalten. Insbesondere kommen hier Beschichtungsmittel in Betracht, bei denen ein oder mehrere Bestandteile des Beschichtungsmittels zumindestens teilweise eine oder mehrere, gleiche oder verschiedene Struktureinheiten der Formel (I) aufweisen



mit

G = identische oder unterschiedliche hydrolysierbare Gruppen,

X = organischer Rest, insbesondere linearer und/oder verzweigter Alkylen- oder Cycloalkylenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt X =

5 Alkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R'' = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, oder Aralkyl, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NRa-Gruppen unterbrochen sein kann, mit Ra = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl, bevorzugt R'' = Alkylrest, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen,

10

x = 0 bis 2, bevorzugt 0 bis 1, besonders bevorzugt x = 0.

Dabei hat auch die Struktur dieser Silanreste einen Einfluß auf die Reaktivität und damit auch auf die möglichst weitgehende Umsetzung während des Härtens der Beschichtung, also auf die Einstellung eines möglichst niedrigen Nachvernetzungsindex (PCI).

15

Hinsichtlich der Verträglichkeit und der Reaktivität der Silane werden Silane mit 3 hydrolysierbaren Gruppen bevorzugt eingesetzt, d.h. x = 0.

20

Die hydrolysierbaren Gruppen G können ausgewählt werden aus der Gruppe der Halogene, insbesondere Chlor und Brom, aus der Gruppe der Alkoxygruppen, aus der Gruppe der Alkylcarbonylgruppen und aus der Gruppe der Acyloxygruppen. Besonders bevorzugt sind Alkoxygruppen (OR').

25

Die jeweiligen bevorzugten Alkoxyreste (OR') können gleich oder verschieden sein, entscheidend für den Aufbau der Reste ist jedoch, inwiefern diese die Reaktivität der hydrolysierbaren Silangruppen beeinflussen. Bevorzugt ist R' ein Alkylrest, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Reste R', die die Reaktivität der Silangruppen erhöhen, d.h. gute Abgangsgruppen darstellen. Insofern ist ein Methoxy – Rest gegenüber einem Ethoxy – Rest und dieser wiederum gegenüber einem Propoxyrest bevorzugt. Besonders bevorzugt ist daher R' = Ethyl und/oder Methyl, insbesondere Methyl.

30

Des Weiteren kann die Reaktivität von organofunktionellen Silanen auch durch die Länge der Spacer X zwischen Silan – Funktionalität und organischer funktioneller Gruppe, die zur Reaktion mit dem modifizierenden Bestandteil dient, erheblich beeinflusst werden. Beispielfhaft dafür seien die „alpha“ – Silane genannt, die bei der Firma Wacker erhältlich sind, und bei denen eine Methylengruppe anstelle der bei „gamma“-Silane vorhandenen Propylengruppe zwischen Si-Atom und funktioneller Gruppe ist. Zur Verdeutlichung wird angeführt, dass Methacryloxymethyltrimethoxysilan („alpha“ – Silan, z.B. Handelsprodukt GENIOSIL® XL 33 der Firma Wacker) bevorzugt gegenüber Methacryloxypropyltrimethoxysilan („gamma“ - Silan, z.B. Handelsprodukt GENIOSIL® GF 31 der Firma Wacker) eingesetzt wird, um die hydrolysierbaren Silangruppen in das Beschichtungsmittel einzuführen.

Ganz allgemein sind Spacer, die die Reaktivität der Silane erhöhen, bevorzugt gegenüber Spacern, die die Reaktivität der Silane herabsetzen.

Daneben hat auch die Funktionalität der Silane einen Einfluß auf den Nachvernetzungsindex. Unter Funktionalität wird dabei die Anzahl der Reste der Formel (I) pro Molekül verstanden. Unter einem monofunktionellen Silan werden daher Silane verstanden, die pro Silan-Molekül jeweils einen Rest der Formel (I) in den zu modifizierenden Bestandteil einführen. Unter einem difunktionellen Silan werden dabei Silane verstanden, die pro Silan-Molekül jeweils zwei Reste der Formel (I) in den Bestandteil einführen.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß Beschichtungsmittel, bei denen die Bestandteile mit einer Mischung aus einem mono- und einem di-funktionellen Silan modifiziert worden sind. Als difunktionelle Silane werden dabei insbesondere die weiter unten beschriebenen aminofunktionellen Disilane der Formel (IIa) und als monofunktionelle Silane die weiter unten beschriebenen Silane der Formel (IIIa) eingesetzt.

Schließlich können auch nicht funktionelle Substituenten am organofunktionellen Silan, das zur Einführung der Struktureinheiten (I) bzw. (II) bzw. (III) eingesetzt wird, die Reaktivität der hydrolysierbaren Silangruppe beeinflussen. Beispielfhaft sei dies erläutert am Beispiel von voluminösen, sperrigen Substituenten an der Aminfunktion,

die die Reaktivität von Aminfunktionellen Silanen reduzieren können. Vor diesem Hintergrund ist N-(n-butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan bevorzugt vor N-Cyclohexyl-3-aminopropyltrimethoxysilan zur Einführung der Struktureinheiten (III).

- 5 Ganz allgemein sind die Reste, die die Reaktivität der Silane erhöhen, bevorzugt gegenüber Resten, die die Reaktivität der Silane herabsetzen.

Die Struktureinheiten der Formel (I) können auf unterschiedliche Arten in die Bestandteile des Beschichtungsmittels eingeführt werden. Gemeinsam ist den
10 verschiedenen Arten jedoch, dass die Einführung der Struktureinheiten über eine Reaktion der funktionellen Gruppen der zu modifizierenden Bestandteile mit komplementären funktionellen Gruppen des Silans erfolgt. Beispielfhaft seien daher im Folgenden verschiedenen Möglichkeiten zur Einführung der Struktureinheiten (I) in die Hydroxyl- und ggf. noch weitere reaktive Gruppen aufweisende Verbindung (A)
15 und/oder in die Isocyanatgruppen aufweisende Verbindung (B) aufgeführt.

Zum Einsatz, insbesondere im Rahmen von Michael – Additionen, kommen beispielsweise primäre Aminosilane, wie 3 – Aminopropyltriethoxysilan (erhältlich z.B. unter dem Markennamen Geniosil® GF 93 von der Fa. Wacker Chemie), 3 –
20 Aminopropyltrimethoxysilan (erhältlich z.B. unter dem Markennamen Geniosil® GF 96 von der Fa. Wacker Chemie), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (erhältlich z.B. unter dem Markennamen Geniosil® GF 9 sowie Geniosil® GF 91 von der Fa. Wacker Chemie), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan (erhältlich z.B. unter dem Markennamen Geniosil® GF 95 von der Fa. Wacker
25 Chemie) u.ä.

Zum Einsatz, insbesondere im Rahmen von Additionen an Isocyanat – funktionelle Verbindungen, kommen beispielsweise sekundäre Aminosilane, wie beispielsweise Bis-(2-trimethoxysilylethyl)amin, Bis-(2-triethoxysilylethyl)amin, Bis (3-triethoxy-
30 silylpropyl)amin (erhältlich unter dem Handelsnamen Dynasytan® 1122 bei der Firma Degussa), Bis (3-trimethoxysilylpropyl)amin (erhältlich unter dem Handelsnamen Dynasytan® 1124 bei der Firma Degussa), Bis-(4-triethoxysilylbutyl)amin, N-(n-butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (erhältlich unter dem Handelsnamen Dynasytan® 1189 bei der Firma Degussa), N-(n-butyl)-3-aminopropyltriethoxysilan,

N-Cyclohexyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (erhältlich unter dem Markennamen Geniosil® GF 92 von der Fa. Wacker Chemie), N-Cyclohexyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethylmethyldiethoxysilan (erhältlich von der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® XL 924), N-Cyclohexylaminomethyltriethoxysilan (erhältlich von der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® XL 926), N-Phenylaminomethyltrimethoxysilan (erhältlich von der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® XL 973) u.ä..

Epoxy – funktionelle Silane können insbesondere zur Addition an Carbonsäure- oder Anhydrid- funktionelle Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Epoxy – funktionelle Silane sind 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (erhältlich bei der Fa. Degussa unter dem Handelsnamen Dynasylan® GLYMO), 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan (erhältlich bei der Fa. Degussa unter dem Handelsnamen Dynasylan® GLYEO) u.ä..

Anhydrid – funktionelle Silane können insbesondere zur Addition an Epoxy – funktionelle Verbindungen eingesetzt werden. Beispielhaft für ein Silan mit Anhydrid – Funktionalität sei 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid (erhältlich von der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® GF 20) genannt.

Derartige Silane können im Rahmen von Michael Reaktionen oder auch im Rahmen von metallkatalysierten Reaktionen eingesetzt werden. Beispielhaft werden 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (erhältlich z. B. bei der Fa. Degussa unter dem Handelsnamen Dynasilan® MEMO, oder bei der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® GF 31), 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan (erhältlich u. a. bei der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® XL 10), Vinyldimethoxymethylsilan (erhältlich u. a. bei der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® XL 12), Vinyltriethoxysilan (erhältlich u. a. bei der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® GF 56), (Methacryloxymethyl)methyldimethoxysilan (erhältlich u. a. bei der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® XL 32), Methacryloxymethyltrimethoxysilan (erhältlich u. a. bei der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® XL 33), (Methacryloxymethyl)methyldiethoxysilan (erhältlich u. a. bei der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® XL

34), Methacryloxymethyltriethoxysilan (erhältlich u. a. bei der Fa. Wacker Chemie unter dem Handelsnamen Geniosil® XL 36) genannt.

Silane mit Isocyanatofunktion oder Carbamatfunktion kommen insbesondere zum Einsatz im Rahmen von Reaktionen mit Hydroxy-funktionellen Verbindungen. Beispiele für Silane mit Isocyanatofunktion sind beispielsweise in der WO07/03857 beschrieben.

Geeignete Isocyanatoalkyltrialkoxysilane sind beispielsweise Isocyanatopropyltrimethoxysilan, Isocyanatopropylmethyldimethoxysilan, Isocyanatopropylmethyldiethoxysilan, Isocyanatopropyltriethoxysilan, Isocyanatopropyltriisopropoxysilan, Isocyanatopropylmethyldiisopropoxysilan, Isocyanatoneohexyltrimethoxysilan, Isocyanatoneohexyldimethoxysilan, Isocyanatoneohexyldiethoxysilan, Isocyanatoneohexyltriethoxysilan, Isocyanatoneohexyltriisopropoxysilan, Isocyanatoneohexyldiisopropoxysilan, Isocyanatoisoamyltrimethoxysilan, Isocyanatoisoamylmethyldimethoxysilan, Isocyanatoisoamylmethyldiethoxysilan, Isocyanatoisoamyltriethoxysilan, Isocyanatoisoamyltriisopropoxysilan und Isocyanatoisoamylmethyldiisopropoxysilan. Viele Isocyanatoalkyltri- und -di-alkoxysilane sind im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung SILQUEST® der Firma OSi Specialties, Inc., einem Unternehmen der Witco Corporation, erhältlich.

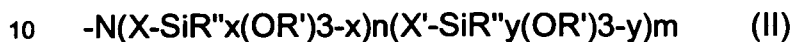
Das verwendete Isocyanatopropylalkoxysilan hat bevorzugt einen hohen Reinheitsgrad, insbesondere von mindestens 95%, und ist bevorzugt frei von Additiven, wie Umesterungskatalysatoren, die zu unerwünschten Nebenreaktionen führen können.

Zum Einsatz kommen insbesondere (Isocyanatomethyl)methyldimethoxysilan (erhältlich bei der Fa. Wacker – Chemie unter dem Markennamen Geniosil® XL 42), 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan (erhältlich bei der Fa. Wacker – Chemie unter dem Markennamen Geniosil® XL 40) und N-Dimethoxy(methyl)silylmethyl-O-methylcarbammat (erhältlich bei der Fa. Wacker – Chemie unter dem Markennamen Geniosil® XL 65).

Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt sind Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens eine hydroxylgruppenhaltige Verbindung (A) sowie mindestens eine isocyanatgruppenhaltige Verbindung (B), die dadurch gekennzeichnet sind, dass ein oder mehrere Bestandteile des Beschichtungsmittels als zusätzliche funktionelle

5 Komponenten zwischen

2,5 und 97,5 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Struktureinheiten (II) und (III), mindestens einer Struktureinheit der Formel (II)



wobei

R' = Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NRa-Gruppen unterbrochen sein kann, mit

15 Ra = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl,
bevorzugt R' = Ethyl und/oder Methyl

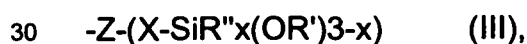
X, X' = linearer und/oder verzweigter Alkylen oder Cycloalkylenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt X, X' = Alkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R'' = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, oder Aralkyl, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NRa-Gruppen unterbrochen sein kann, mit

20 Ra = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl, bevorzugt R'' = Alkylrest, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen,
n = 0 bis 2, m = 0 bis 2, m+n = 2, sowie x, y = 0 bis 2,

25 und

zwischen 2,5 und 97,5 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Struktureinheiten (II) und (III), mindestens einer Struktureinheit der Formel (III)



wobei

Z = -NH-, -NR-, -O-, mit

R = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NRa-Gruppen unterbrochen sein kann, mit Ra = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl,

x = 0 bis 2,

5 X, R', R" die bei Formel (II) angegebene Bedeutung haben

aufweisen.

Ganz besonders bevorzugt sind Beschichtungsmittel, bei denen ein oder mehrere Bestandteile des Beschichtungsmittels zwischen 5 und 95 mol-%, insbesondere zwischen 10 und 90 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 mol-%, und ganz besonders zwischen 30 und 70 mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtheit der Struktureinheiten (II) und (III), mindestens einer Struktureinheit der Formel (II) und zwischen 5 und 95 mol-%, insbesondere zwischen 10 und 90 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 mol-%, und ganz besonders zwischen 30 und 70 mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtheit der Struktureinheiten (II) und (III), mindestens einer Struktureinheit der Formel (III), aufweisen.

20 Die hydroxylgruppenhaltige Verbindung (A)

Als hydroxylgruppenhaltige Verbindung (A) werden vorzugsweise sowohl niedermolekulare Polyole als auch oligo- und/oder polymere Polyole eingesetzt.

25 Als niedermolekulare Polyole werden beispielsweise Diole, wie bevorzugt Ethylenglykol, Neopentylglykol, 1,2,-Propandiol, 2,2,-Dimethyl-1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,5,-Pentandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und 1,2-Cyclohexandimethanol, sowie Polyole, wie bevorzugt Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythritol sowie Dipentaerythritol, eingesetzt.

Bevorzugt werden solche niedermolekularen Polyole in untergeordneten Anteilen der oligo- und/oder polymeren Polyolkomponente (A) beigemischt.

Die bevorzugten oligo- und/oder polymeren Polyole (A) weisen massenmittlere Molekulargewichte $M_w > 500$ Dalton, gemessen mittels GPC

(Gelpermeationschromatographie), bevorzugt zwischen 800 und 100.000 Dalton, insbesondere zwischen 1.000 und 50.000 Dalton auf. Besonders bevorzugt sind

5 Polyesterpolyole, Polyurethanpolyole, Polysiloxanpolyole und insbesondere Polyacrylatpolyole und/oder Polymethacrylatpolyole sowie deren Mischpolymerisate, im folgenden Polyacrylatpolyole genannt. Die Polyole weisen bevorzugt eine OH-Zahl von 30 bis 400 mg KOH/g, insbesondere zwischen 100 und 300 KOH/g, auf. Die Glasübergangstemperaturen, gemessen per DSC (Differential-Thermoanalyse), der
10 Polyole liegen bevorzugt zwischen -150 und 100 °C, besonders bevorzugt zwischen -120 °C und 80 °C.

Geeignete Polyesterpolyole sind beispielsweise in EP-A-0 994 117 und EP-A-1 273 640 beschrieben. Polyurethanpolyole werden vorzugsweise durch Umsetzung von

15 Polyesterpolyol-Präpolymeren mit geeigneten Di- oder Polyisocyanaten hergestellt und sind beispielsweise in EP-A-1 273 640 beschrieben. Geeignete Polysiloxanpolyole sind beispielsweise in der WO-A-01/09260 beschrieben, wobei die dort angeführten Polysiloxanpolyole bevorzugt in Kombination mit weiteren Polyolen, insbesondere solchen mit höheren Glasübergangstemperaturen, zum
20 Einsatz kommen können.

Die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Polyacrylatpolyole sind in der Regel Copolymerisate und weisen vorzugsweise massenmittlere Molekulargewichte M_w zwischen 1.000 und 20.000 Dalton, insbesondere zwischen 1.500 und 10.000

25 Dalton auf, jeweils gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen Polystyrolstandard. Die Glasübergangstemperatur der Copolymerisate liegt in der Regel zwischen -100 und 100 °C, insbesondere zwischen -50 und 80 °C (gemessen mittels DSC-Messungen). Die Polyacrylatpolyole weisen bevorzugt eine OH-Zahl von 60 bis 250 mg KOH/g, insbesondere zwischen 70 und 200 KOH/g,
30 sowie eine Säurezahl zwischen 0 und 30 mg KOH/g, 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).). Die Säurezahl gibt hierbei die Anzahl der mg Kaliumhydroxyd an, die zur Neutralisation von 1 g der jeweiligen Verbindung der Komponente (b) verbraucht wird (DIN EN ISO 2114).

- 5 Als hydroxylgruppenhaltige Monomerbausteine werden bevorzugt Hydroxyalkylacrylate und/oder Hydroxyalkylmethacrylate, wie insbesondere 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat sowie insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat und/oder 4-Hydroxybutylmethacrylat, eingesetzt.

- Als weitere Monomerbausteine werden für die Polyacrylatpolyole bevorzugt Alkylmethacrylate und/oder Alkylmethacrylate eingesetzt, wie vorzugsweise Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, 15 Isopropylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylacrylat, tert-Butylmethacrylat, Amylacrylat, Amylmethacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, 3,3,5-Trimethylhexylacrylat, 3,3,5-Trimethylhexylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Laurylacrylat oder Laurylmethacrylat, 20 Cycloalkylacrylate und/oder Cycloalkylmethacrylate, wie Cyclopentylacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat oder insbesondere Cyclohexylacrylat und/oder Cyclohexylmethacrylat.

- Als weitere Monomerbausteine für die Polyacrylatpolyole können vinylaromatische 25 Kohlenwasserstoffe, wie Vinyltoluol, alpha-Methylstyrol oder insbesondere Styrol, Amide oder Nitrile der Acryl- oder Methacrylsäure, Vinylester oder Vinylether, sowie in untergeordneten Mengen insbesondere Acryl- und/oder Methacrylsäure eingesetzt werden.

- 30 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist die hydroxylgruppenhaltige Verbindung A neben den Hydroxylgruppen Struktureinheiten der Formel (I) und/oder der Formel (II) und/oder der Formel (III) auf.

Struktureinheiten der Formel (II) können in die Verbindung (A) durch Einbau von Monomereinheiten mit solchen Struktureinheiten oder durch Umsetzung von Polyolen, die weitere funktionelle Gruppen aufweisen, mit einer Verbindung der Formel (IIa)

5



eingeführt werden, wobei die Substituenten die obengenannte Bedeutung haben. Zur Umsetzung des Polyols mit der Verbindung (IIa) weist dieses entsprechend weitere funktionelle Gruppen auf, welche mit der sekundären Aminogruppe der Verbindung (IIa) reagieren, wie insbesondere Säure- oder Epoxygruppen. Erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen (IIa) sind Bis(2-ethyltrimethoxysilyl)amin, Bis(3-propyltrimethoxysilyl)amin, Bis(4-butyltrimethoxysilyl)amin, Bis(2-ethyltriethoxysilyl)amin, Bis(3-propyltriethoxysilyl)amin und/oder Bis(4-butyltriethoxysilyl)amin. Ganz besonders bevorzugt ist Bis(3-propyltrimethoxysilyl)amin. Solche Aminosilane sind beispielsweise unter dem Markennamen DYNASILAN® der Fa. DEGUSSA bzw. Silquest® der Fa. OSI verfügbar.

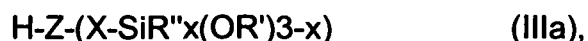
20

Monomerbausteine, die die Strukturelemente (II) tragen, sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte der Acryl- und/oder der Methacrylsäure oder von epoxygruppenhaltigen Alkylacrylaten und/oder -methacrylaten mit den oben genannten Verbindungen (IIa).

25

Struktureinheiten der Formel (III) können in die Verbindung (A) durch Einbau von Monomereinheiten mit solchen Struktureinheiten oder durch Umsetzung von Polyolen, die weitere funktionelle Gruppen aufweisen, mit einer Verbindung der Formel (IIIa)

30



eingeführt werden, wobei die Substituenten die obengenannte Bedeutung haben. Zur Umsetzung des Polyols mit der Verbindung (IIIa) weist dieses entsprechend weitere

funktionelle Gruppen auf, welche mit der funktionellen Gruppe -ZH der Verbindung (IIIa) reagieren, wie insbesondere Säure-, Epoxy- oder Estergruppen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen (IIIa) sind omega-Aminoalkyl- oder omega-Hydroxyalkyltrialkoxysilane, wie vorzugsweise 2-Aminoethyltrimethoxysilan,

- 5 2-Aminoethyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 4-Aminobutyltrimethoxysilan, , 4-Aminobutyltriethoxysilan, 2-Hydroxyethyltrimethoxysilan, 2-Hydroxyethyltriethoxysilan, 3-Hydroxypropyltrimethoxysilan, 3-Hydroxypropyltriethoxysilan, 4-Hydroxybutyltrimethoxysilan, 4-Hydroxybutyltriethoxysilan. Besonders bevorzugte Verbindungen (IIIa) sind N-(2-(trimethoxysilyl)ethyl)alkylamine, N-(3-(trimethoxysilyl) propyl)alkylamine, N-(4-(trimethoxysilyl) butyl)alkylamine , N-(2-(triethoxysilyl) ethyl)alkylamine, N-(3-(triethoxysilyl) propyl)alkylamine und/oder N-(4-(triethoxysilyl) butyl)alkylamine. Ganz besonders bevorzugt ist N-(3-(trimethoxysilyl) propyl)butylamin. Solche Aminosilane sind beispielsweise unter dem Markennamen DYNASILAN ® der Fa. DEGUSSA
- 10
- 15 bzw. Silquest ® der Fa. OSI verfügbar.

Monomerbausteine, die die Strukturelemente (III) tragen, sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte der Acryl- und/oder der Methacrylsäure oder von epoxygruppenhaltigen Alkylacrylaten und/oder -methacrylaten, sowie im Falle

20 hydroxyfunktioneller Alkoxysilylverbindungen Umesterungsprodukte von Alkylacrylaten und/oder -methacrylaten, insbesondere mit den oben genannten hydroxy- und/oder aminofunktionellen Alkoxysilylverbindungen (IIIa).

Die isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen (B)

25

Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine oder mehrere Verbindungen mit freien, d.h. unblockierten, und/oder blockierten Isocyanatgruppen. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Verbindungen (B) mit freien Isocyanatgruppen. Die freien Isocyanatgruppen des

30 isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen B können aber auch in blockierter Form eingesetzt werden. Dies ist bevorzugt dann der Fall, wenn die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel als einkomponentige Systeme eingesetzt werden.

Die als Grundkörper für die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen (B) dienenden Di- und/oder Polyisocyanate sind bevorzugt an sich bekannte substituierte oder unsubstituierte aromatische, aliphatische, cycloaliphatische und/oder heterocyclische Polyisocyanate. Beispiele für bevorzugte Polyisocyanate sind: 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, Biphenyldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylendiisocyanat, Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexane-1,6-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Ethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Methylcyclohexyldiisocyanate, Hexahydrotoluol-2,4-diisocyanat, Hexahydrotoluol-2,6-diisocyanat, Hexahydrophenylen-1,3-diisocyanat, Hexahydrophenylen-1,4-diisocyanat, Perhydrodiphenylmethan-2,4'-diisocyanat, 4,4'-Methylen-dicyclohexyldiisocyanat (z.B. Desmodur ® W der Fa. Bayer AG), Tetramethylxylyldiisocyanate (z.B. TMXDI ® der Fa. American Cyanamid) und Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate. Weiterhin bevorzugte Polyisocyanate sind die Biuret-Dimere und die Isocyanurat-Trimere der vorgenannten Diisocyanate.

Besonders bevorzugte Polyisocyanate sind Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Isophorondiisocyanat und 4,4'-Methylen-dicyclohexyldiisocyanat, deren Biuret-Dimere und/oder Isocyanurat-Trimere.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die Polyisocyanate Polyisocyanat-Präpolymerisate mit Urethan-Struktureinheiten, welche durch Umsetzung von Polyolen mit einem stöchiometrischen Überschuß an vorgenannten Polyisocyanaten erhalten werden. Solche Polyisocyanat-Präpolymere sind beispielsweise in US-A-4,598,131 beschrieben.

Die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten, mit den Struktureinheiten (II) und (III) funktionalisierten isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen (B) werden bevorzugt durch Umsetzung der vorgenannten Di- und/oder Polyisocyanate mit den vorgenannten Verbindungen (IIa) und (IIIa) hergestellt, indem

zwischen 2,5 und 90 mol-%, bevorzugt 5 bis 85 mol-%, besonders bevorzugt 7,5 bis 80 mol-%, der Isocyanatgruppen im Polyisocyanatgrundkörper mit mindestens einer Verbindung (IIa) und

zwischen 2,5 und 90 mol-%, bevorzugt 5 bis 85 mol-%, besonders bevorzugt 7,5 bis 80 mol-%, der Isocyanatgruppen im Polyisocyanatgrundkörper mit mindestens einer Verbindung (IIIa) umgesetzt werden.

Der Gesamtanteil der mit den Verbindungen (IIa) und (IIIa) umgesetzten Isocyanatgruppen liegt in der Polyisocyanatverbindung (B) zwischen 5 und 95 mol-%, bevorzugt zwischen 10 und 90 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 15 und 85 mol-% der Isocyanatgruppen im Polyisocyanatgrundkörper. Insbesondere bei einem hohen Silanisierungsgrad, d.h. wenn ein hoher Anteil der Isocyanatgruppen, insbesondere von mindestens 50 mol-%, mit den Verbindungen (IIa) / (IIIa) umgesetzt worden ist, werden die Isocyanatgruppen vorteilhafterweise mit einer Mischung der Verbindungen (IIa) und (IIIa) umgesetzt.

Besonders bevorzugte Verbindungen (IIa) sind Bis(2-ethyltrimethoxysilyl)amin, Bis(3-propyltrimethoxysilyl)amin, Bis(4-butyltrimethoxysilyl)amin, Bis(2-ethyltriethoxysilyl)amin, Bis(3-propyltriethoxysilyl)amin und/oder Bis(4-butyltriethoxysilyl)amin. Ganz besonders bevorzugt ist Bis(3-propyltrimethoxysilyl)amin. Solche Aminosilane sind beispielsweise unter dem Markennamen DYNASILAN® der Fa. DEGUSSA bzw. Silquest® der Fa. OSI verfügbar.

Bevorzugte Verbindungen (IIIa) sind 2-Aminoethyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 4-Aminobutyltrimethoxysilan, 4-Aminobutyltriethoxysilan, 2-Hydroxyethyltrimethoxysilan, 2-Hydroxyethyltriethoxysilan, 3-Hydroxypropyltrimethoxysilan, 3-Hydroxypropyltriethoxysilan, 4-Hydroxybutyltrimethoxysilan, 4-Hydroxybutyltriethoxysilan.

Besonders bevorzugte Verbindungen (IIIa) sind N-(2-(trimethoxysilyl)ethyl)alkylamine, N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)alkylamine, N-(4-(trimethoxysilyl)

butyl)alkylamine, N-(2-(triethoxysilyl) ethyl)alkylamine, N-(3-(triethoxysilyl) propyl)alkylamine und/oder N-(4-(triethoxysilyl) butyl)alkylamine. Ganz besonders bevorzugt ist N-(3-(trimethoxysilyl) propyl)butylamin. Solche Aminosilane sind beispielsweise unter dem Markennamen DYNASILAN® der Fa. DEGUSSA bzw. Silquest® der Fa. OSI verfügbar.

Ganz besonders bevorzugte isocyanatgruppenhaltige Verbindungen (B) sind Umsetzungsprodukte von Hexamethylen-1,6-diisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat, und/oder deren Isocyanurat-Trimere mit Bis(3-propyltrimethoxysilyl)amin und N-(3-(trimethoxysilyl) propyl)butylamin. Die Umsetzung der isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen (B) mit den Verbindungen (IIa) und (IIIa) erfolgt vorzugsweise in Inertgasatmosphäre bei Temperaturen von maximal 100 °C, bevorzugt von maximal 60 °C.

Die freien Isocyanatgruppen des isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen B können auch in blockierter Form eingesetzt werden. Dies ist bevorzugt dann der Fall, wenn die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel als einkomponentige Systeme eingesetzt werden. Zur Blockierung kann im Prinzip jedes für die Blockierung von Polyisocyanaten einsetzbare Blockierungsmittel mit einer ausreichend tiefen Deblockierungstemperatur eingesetzt werden. Derartige Blockierungsmittel sind dem Fachmann gut geläufig. Bevorzugt werden Blockierungsmittel, wie sie in EP-A-0 626 888 und EP-A-0 692 007 beschrieben sind, eingesetzt.

Die Kombination der Komponenten A und B sowie weitere Komponenten des Beschichtungsmittels

Der Gewichtsanteil der einzusetzenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen A, bezogen auf den Gewichtsanteil der isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen B, hängt vom Hydroxyäquivalentgewicht des Polyols und vom Äquivalentgewicht der freien Isocyanatgruppen des Polyisocyanats B ab.

Es ist bevorzugt, dass im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ein oder mehrere Bestandteile zwischen 2,5 bis 97,5 mol-%, bezogen auf die Summe der

Struktureinheiten (II) und (III), mindestens einer Struktureinheit (II) und zwischen 2,5 bis 97,5 mol-%, bezogen auf die Summe der Struktureinheiten (II) und (III), mindestens einer Struktureinheit (III) aufweisen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten bevorzugt zwischen 2,5 und 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 90 Gew.-%, insbesondere zwischen 20 und 80 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an nichtflüchtigen Substanzen im Beschichtungsmittel, der hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (A) und bevorzugt zwischen 2,5 und 97,5
- 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 90 Gew.-%, insbesondere zwischen 20 und 80 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an nichtflüchtigen Substanzen im Beschichtungsmittel, der isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen (B).
- 15 Bezogen auf die Summe der für die Vernetzung im erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel maßgeblichen funktionellen Gruppen, gebildet aus den Anteilen der Hydroxyl- und Isocyanatgruppen sowie den Anteilen der Strukturelemente (I) und/oder (II) und/oder (III), sind die Strukturelemente (I) und/oder (II) und/oder (III) bevorzugt in Anteilen von 2,5 bis 97,5 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und
- 20 95 mol-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 90 mol-%, vorhanden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Strukturelemente (I), (II) und/oder (III) zusätzlich auch Bestandteil einer oder mehrerer, sich von den Komponenten (A) und (B) unterscheidender weiterer Komponenten (D) sein, wobei

25 die vorgenannten Kriterien anzuwenden sind. Beispielsweise können als Komponente (D) Oligomerisate oder Polymerisate mit Alkoxysilyl-Gruppen eingesetzt werden, wie beispielsweise die in den Patent(anmeldung)en US-A-4,499,150, US-A-4,499,151 oder EP-A-0 571 073 genannten Poly(meth)acrylate als Träger von Strukturelementen (III) oder die in der WO-A-2006/042585 genannten Verbindungen

30 als Träger von Strukturelementen (II). In der Regel werden solche Komponenten (D) in Anteilen von bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt von bis zu 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile des Beschichtungsmittels, eingesetzt.

Die Gewichtsanteile des Polyols A und des Polyisocyanats B werden vorzugsweise solchermaßen gewählt, dass das molare Äquivalentverhältnis der nicht umgesetzten Isocyanatgruppen der isocyanathaltigen Verbindungen (B) zu den Hydroxylgruppen der hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (A) zwischen 0,9:1 und 1:1,1, bevorzugt zwischen 0,95:1 und 1,05:1, besonders bevorzugt zwischen 0,98:1 und 1,02:1, liegt.

Handelt es sich um einkomponentige Beschichtungsmittel, so werden die isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen (B) gewählt, deren freie Isocyanatgruppen mit den oben beschriebenen Blockierungsmitteln blockiert sind.

Bei den erfindungsgemäß bevorzugten 2-komponentigen (2K) Beschichtungsmitteln wird kurz vor der Applikation des Beschichtungsmittel eine Lackkomponente, enthaltend die hydroxylgruppenhaltige Verbindung (A) sowie weitere nachfolgend beschriebene Komponenten, mit einer weiteren Lackkomponente, enthaltend die isocyanatgruppenhaltige Verbindung (B) und gegebenenfalls weitere der nachfolgend beschriebenen Komponenten in an sich bekannter Weise vermischt, wobei in der Regel die Lackkomponente, die die Verbindung (A) enthält, den Katalysator sowie einen Teil des Lösemittels enthält.

Als Lösemittel für die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sind insbesondere solche geeignet, die im Beschichtungsmittel chemisch inert gegenüber den Verbindungen (A) und (B) sind und die auch bei der Härtung des Beschichtungsmittels nicht mit (A) und (B) reagieren. Beispiele für solche Lösemittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Solventnaphtha, Solvesso 100 oder Hydrosol® (Fa. ARAL), Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Methylamylketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Pentylacetat oder Ethylethoxypropionat, Ether oder Mischungen aus den vorgenannten Lösemitteln. Bevorzugt weisen die aprotischen Lösemittel oder Lösemittelgemische einen Wassergehalt von maximal 1 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Lösemittel auf.

Neben den Verbindungen (A), (B) und (D) können noch weitere Bindemittel (E) eingesetzt werden, welche vorzugsweise mit den Hydroxylgruppen der Verbindung (A) und/oder mit den freien Isocyanatgruppen der Verbindung (B) und/oder mit den

Alkoxysilylgruppen der Verbindungen (A), (B) und/oder (D) reagieren und Netzwerkpunkte ausbilden können.

Beispielsweise sind als Komponente (E) Aminoplastharze und/oder

- 5 Epoxyharze, verwendbar. Es kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppenteilweise mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sein können. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel
- 10 Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

- In der Regel werden solche Komponenten (E) in Anteilen von bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt von bis zu 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von bis zu 25 Gew.-%,
- 15 bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile des Beschichtungsmittels, eingesetzt.

- Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv in wirksamen Mengen, d.h. in Mengen vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 25 Gew.-% und
- 20 insbesondere bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile des Beschichtungsmittels, enthalten.

Beispiele geeigneter Lackadditive sind:

- insbesondere UV-Absorber;
- insbesondere Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder
- 25 Oxalanilide;
- Radikalfänger;
- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- 30 Reaktivverdünner, wie sie aus dem Stand der Technik allgemein bekannt sind, welche bevorzugt inert gegenüber den $-\text{Si}(\text{OR})_3$ -Gruppen sind.

- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- 5 - Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- Füllstoffe wie beispielsweise Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römp Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, 10 Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- rheologiesteuernde Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten Additive; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder 15 synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte 20 ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;
- und /oder Flammschutzmittel.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das erfindungsgemäße 25 Beschichtungsmittel noch weitere Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten und zur Herstellung pigmentierter Topcoats dienen. Die dafür eingesetzten Pigmente und/oder Füllstoffe sind dem Fachmann bekannt.

Da die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln hergestellten 30 erfindungsgemäßen Beschichtungen auch auf bereits ausgehärteten Elektrotauchlackierungen, Füllerlackierungen, Basislackierungen oder üblichen und bekannten Klarlackierungen hervorragend haften, eignen sie sich neben dem Einsatz in der Automobilserien(OEM)lackierung ausgezeichnet für die

Autoreparaturlackierung oder die modulare Kratzfestausrüstung von bereits lackierten Automobilkarosserien.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kann durch alle
5 üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter
10 Weise bewegt wird.

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-
15 Air-Heißspritzen.

Die Aushärtung der applizierten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen
20 Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

25 Die thermische Härtung der Beschichtungsmittel weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Eine weitere bevorzugte Härtungsmethode ist die Härtung mit nahem Infrarot (NIR-Strahlung).

30 Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 30 bis 200°C, besonders bevorzugt 40 bis 190°C und insbesondere 50 bis 180°C während

einer Zeit von 1 min bis zu 10 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 5 h und insbesondere 3 min bis 3 h, wobei bei den für die Automobilreparaturlackierung angewandten Temperaturen, die bevorzugt zwischen 30 und 90°C liegen, auch längere Härzeiten zur Anwendung kommen können.

5

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel liefern neue gehärtete Beschichtungen, insbesondere Lackierungen, speziell Klarlackierungen, Formteile, speziell optische Formteile, und freitragende Folien, die hoch kratzfest und insbesondere chemikalien- und witterungsstabil sind. Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen

10 Beschichtungen und Lackierungen, speziell die Klarlackierungen, auch in Schichtdicken > 40 µm herstellen, ohne dass Spannungsrisse auftreten.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich daher hervorragend als dekorative, schützende und/oder effektgebende, hoch kratzfeste Beschichtungen

15 und Lackierungen von Karosserien von Fortbewegungsmitteln (insbesondere Kraftfahrzeuge, wie Motorräder, Busse, LKW oder PKW) oder von Teilen hiervon; von Bauwerken im Innen- und Außenbereich; von Möbeln, Fenstern und Türen; von Kunststoffformteilen, insbesondere CDs und Fenster; von industriellen Kleinteilen, von Coils, Containern und Emballagen; von weißer Ware; von Folien; von optischen, 20 elektrotechnischen und mechanische Bauteilen sowie von Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs.

Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel und

Lackierungen, insbesondere die Klarlackierungen, in dem technologisch und

25 ästhetisch besonders anspruchsvollen Gebiet der Automobilserienlackierung (OEM) sowie der Automobilreparaturlackierung eingesetzt. Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in mehrstufigen Beschichtungsverfahren eingesetzt, insbesondere bei Verfahren, bei dem auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat zunächst eine pigmentierte Basislacksschicht und danach 30 eine Schicht mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel aufgetragen werden.

Es können sowohl wasserverdünnbare Basislacke als auch Basislacke auf Basis von organischen Lösemitteln eingesetzt werden. Geeignete Basislacke sind

beispielsweise in der EP-A-0 692 007 und in den dort in Spalte 3, Zeilen 50ff., angeführten Dokumenten beschrieben. Bevorzugt wird der aufgetragene Basislack zunächst getrocknet, das heißt dem Basislackfilm wird in einer Abdunstphase wenigstens ein Teil des organischen Lösemittels beziehungsweise des Wassers entzogen. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C. Nach der Trocknung wird das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel aufgebracht. Anschließend wird die Zweischichtlackierung bevorzugt unter bei der Automobilserienlackierung angewandten Bedingungen bei Temperaturen von 30 bis 200°C, besonders bevorzugt 40 bis 190°C und insbesondere 50 bis 180°C, während einer Zeit von 1 min bis zu 10 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 5 h und insbesondere 3 min bis 3 h, eingebrannt, wobei bei den für die Automobilreparaturalackierung angewandten Temperaturen, die bevorzugt zwischen 30 und 90°C liegen, auch längere Härzeiten zur Anwendung kommen können.

Die mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erzeugten Schichten zeichnen sich vor allem durch eine besonders hohe Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit sowie eine sehr gute Waschstraßenbeständigkeit und Kratzfestigkeit aus, insbesondere durch eine herausragende Kombination von Kratzfestigkeit und Witterungsstabilität gegen UV-Strahlung im Feucht-Trockenzyklus.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel als transparenter Klarlack zur Beschichtung von Kunststoffsubstraten, insbesondere von transparenten Kunststoffsubstraten, eingesetzt. In diesem Fall beinhalten die Beschichtungsmittel UV-Absorber, die in Menge und Art auch auf den wirksamen UV-Schutz des Kunststoffsubstrats ausgelegt sind. Auch hier zeichnen sich die Beschichtungsmittel durch eine herausragende Kombination von Kratzfestigkeit und Witterungsstabilität gegen UV-Strahlung im Feucht-Trockenzyklus aus. Die solchermaßen beschichteten Kunststoffsubstrate werden vorzugsweise für den Ersatz von Glaskomponenten im Automobilbau eingesetzt, wobei die Kunststoffsubstrate bevorzugt aus Polymethylmethacrylat oder Polycarbonat bestehen.

Beispiele

Herstellbeispiel 1 – Herstellung des teilsilanisierten Härters auf der Basis von HDI-Trimerisaten

5

Ein Reaktionsgefäß wurde mit einem Kühler versehen und mit Stickstoff beschickt. Anschließend wurden in dem Reaktionsgefäß 57,3 Gewichtsteile trimerisiertes Isocyanat (Basonat HI 100, erhältlich bei BASF AG, Ludwigshafen) und 3,88 Gewichtsteile Triethylorthoformiat vorgelegt. In einem separaten Gefäß wurden 2,82 Gewichts-
10 teile N-(3-Trimethoxysilylpropan-1-yl)-N-n-butylamin (Dynasilan®1189 der Firma Degussa) mit 36,89 Gewichtsteilen N,N-Bis(3-Trimethoxysilylpropan-1-yl)-amin (Dynasilan®1124 der Firma Degussa) gemischt, wobei mit Stickstoff überschleiert wurde. Die so erhaltene Mischung der Amino – funktionellen Silane wurde langsam und unter Rühren zu dem vorgelegten Isocyanat getropft, so dass die
15 Reaktionstemperatur 60°C nicht überschritt. Nach erfolgter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch so lange bei 60°C gerührt bis der titrimetrisch zu bestimmende Isocyanat – Gehalt bei 4,9 % lag. Darauf wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

20 Der Festkörper (30 Minuten 130°C) des so erhaltenen silanisierten Isocyanates wurde zu 60,10 % bestimmt.

Herstellbeispiel 2 – Herstellung eines Polyacrylat-Polyols

25 In einem Reaktor, der mit Stickstoff gespült wurde und auf dem ein Kühler angebracht ist, werden 759,61 Gewichtsteile Solvent Naphta vorgelegt und unter Rühren auf 145°C aufgeheizt.

Parallel dazu wurden zwei separate Zulaufe prepariert. Zulauf 1 bestand aus 488,10 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat, 213,54 Gewichtsteilen Styrol, 183,04

30 Gewichtsteilen n – Butylmethacrylat, 183,04 Gewichtsteilen 2 – Hydroxyethylacrylat, 457,60 Gewichtsteilen 4 – Hydroxybutylacrylat und 32,50 Gewichtsteilen Acrylsäure. Zulauf 2 bestand aus 62,54 Gewichtsteilen Solvent Naphta und 152,53 Gewichtsteilen Peroxid TBPEH. Nachdem die Temperatur von 145°C erreicht war, wurde Zulauf 2 langsam und gleichmäßig über einen Zeitraum von 285 Minuten

zudosiert. 15 Minuten nach dem Start von Zulauf 2 wurde Zulauf 1 langsam und gleichmäßig über einen Zeitraum von 240 Minuten in den Reaktor dosiert. Nach Ende der Dosierung von Zulauf 2 wurde das Reaktionsgemisch zur Nachpolymerisation noch 120 Minuten bei 145°C gerührt.

- 5 Der Festkörpergehalt des so erhaltenen Produktes wurde zu 65,65 %, die Säurezahl zu 15,5 mg KOH / g (bezogen auf den Festkörper) und die Viskosität (bei 23°C) zu 21 d Pa s bestimmt. Die OH – Zahl wurde zu 174,7 bestimmt.

Klarlackformulierungen

10

	Versuch 1 – Referenz	Versuch 2 – erfindungsgemäß	Versuch 3 - Vergleichsbeispiel
Acrylatharz aus Herstellbeispiel 2	59,04	59,04	59,04
Solventnaphtha	29,52	29,52	29,52
Triethylorthoformiat	3,00	3,00	3,00
Byk 301	0,32	0,32	0,32
Tinuvin 384-2	1,52	1,52	1,52
Tinuvin 292	1,30	1,30	1,30
Nacure 4167	5,30	5,30	5,30
Triethylamin	0	0	3,00
DBN (30%ige Lösung in Butanol)	0	0,10	0

Für die Herstellung der 2K-Klarlacke wurden die folgenden Mischungen aus Stammlack und Härter angefertigt:

15

	Versuch 1 – Referenz	Versuch 2 – erfindungsgemäß	Versuch 3 – Vergleichsbeispiel
Zugabe von 100 Gewichtsteilen Härter gemäß Herstellbeispiel 1 auf die folgende Menge Stammlack	100	100,1	103,0

Zur Herstellung von Zweikomponenten-Klarlackbeschichtungen werden die gemäß obigen Angaben hergestellten jeweils ersten Komponenten mit den nachfolgend genannten Einwaagen der zweiten Komponente (Härter gemäß Herstellbeispiel 1) homogenisiert und direkt danach appliziert. Dazu wurden Prüfbleche verwendet, die jeweils mit einer üblichen und bekannten, kathodisch abgeschiedenen, thermisch gehärteten Elektrotauchlackierung, einer üblichen und bekannten, thermisch gehärteten Füllerlackierung und einer während 10 Minuten bei 80°C vorgetrockneten Schicht aus einem handelsüblichen, konventionellen, schwarzen Basislack der Firma BASF Coatings AG beschichtet worden waren. Die Basislackschicht und die Klarlackschicht wurden gemeinsam während 22 Minuten bei 140°C gehärtet. Die resultierende Basislackierung wies eine Schichtdicke von 7,5 µm auf, die resultierende Klarlackierung eine Schichtdicke von ca. 35 µm.

Zur Bewertung des Effektes der einzelnen Katalysatoren auf den Umsatz der Isocyanatreaktion wurde während des Härtungsprozesses bei 140°C über einen Zeitraum von 30 Minuten die Umsetzung der Isocyanate mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Isocyanatumsatz Nach 5 Minuten Härtung bei 140°C	40 %	47 %	17 %
Isocyanatumsatz Nach 30 Minuten Härtung bei 140°C	43 %	53 %	30 %

Tabelle 1: Mittels IR – Spektroskopie ermittelter Isocyanatumsatz bei einer Härtung von 140°C. Wie die Beispiele zeigen wird der Isocyanatumsatz durch die Zugabe von DBN im Vergleich zur nicht modifizierten Referenz um 10 % nach 30 Minuten erhöht.

- 5 Aber auch bereits zu Beginn der Härtung kann ein um 7 % erhöhter Umsatz im Vergleich zur Referenzprobe – Versuch 1 - gemessen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Formulierung mit DBN zu einem erhöhten Isocyanatumsatz führt, während die Zugabe von Triethylamin in derartigen Formulierungen einen gegenteiligen Effekt zeigt.

10

Die Auswertung der weiteren Banden zeigt keine Veränderung während der Aushärtung zwischen Versuch 1 und Versuch 3, was den Schluß nahe legt, dass die Silanvernetzung durch den Zusatz an DBN unbeeinflusst bleibt.

- 15 Höhere Konzentrationen an zugesetzten Aminen als in den Beispielen aufgezeigt, sollten vorzugsweise in den Klarlackformulierungen nicht eingesetzt werden, da diese zu Vergilbung bei Überbrennung führen und auch eine nicht akzeptable Geruchsbelästigung bewirken.

- 20 Es ist im Stand der Technik allgemein bekannt, dass ein höherer Isocyanatumsatz letztendlich zu besseren Produkteigenschaften führt, u. a. in der Bewitterung, dadurch dass Nachvernetzungsreaktionen nicht oder nur in sehr begrenztem Umfang auftreten, die sich insbesondere in einer verbesserten Säurebeständigkeit bemerkbar machen. Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, das 1,5-

- 25 Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) einen positiven Einfluss auf die Isocyanatvernetzung haben, während sich Triethylamin (TEA) und Diazabicyclooctan (DABCO) negative auswirken.

Patentansprüche:

1. Beschichtungsmittel enthaltend

- 5 (a) mindestens eine hydroxylgruppenhaltige Verbindung (A),
 (b) mindestens eine Verbindung (B) mit freien und/oder blockierten
 Isocyanatgruppen, und
 (c) mindestens einen phosphathaltigen Katalysator (C) für die Vernetzung von
 Silangruppen,
 10 (d) mindestens einen weiteren Katalysator (D),

wobei ein oder mehrere Bestandteile des Beschichtungsmittels
 hydrolysierbare Silangruppen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass der
 Katalysator (D) ein bicyclisches Amin ist.

15

2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
 Katalysator (D) ein ungesättigtes bicyclisches Amin ist.

- 20 3. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
 Katalysator (D) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en oder 1,8-
 Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en ist.

4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
 25 gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Bestandteile des
 Beschichtungsmittels mindestens teilweise eine oder mehrere, gleiche oder
 verschiedene Struktureinheiten der Formel (I) aufweisen



30

mit

G = identische oder unterschiedliche hydrolysierbare Gruppen, insbesondere

G = Alkoxygruppe (O R'),

X = organischer Rest, insbesondere linearer und/oder verzweigter Alkylen- oder Cycloalkylenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt X = Alkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

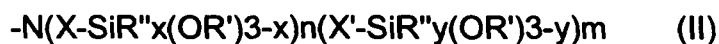
R'' = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, oder Aralkyl, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NRa-Gruppen unterbrochen sein kann, mit Ra = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl, bevorzugt R'' = Alkylrest, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen,

x = 0 bis 2, bevorzugt 0 bis 1, besonders bevorzugt x = 0.

- 5 10 5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Bestandteile des Beschichtungsmittels

zwischen 2,5 und 97,5 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der

- 15 Struktureinheiten (II) und (III), mindestens einer Struktureinheit der Formel (II)



wobei

- 20 R' = Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NRa-Gruppen unterbrochen sein kann, mit Ra = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl, bevorzugt R' = Ethyl und/oder Methyl

- 25 X, X' = linearer und/oder verzweigter Alkylen oder Cycloalkylenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt X, X' = Alkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

- 30 R'' = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, oder Aralkyl, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NRa-Gruppen unterbrochen sein kann, mit Ra = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl, bevorzugt R'' = Alkylrest, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen,

n = 0 bis 2, m = 0 bis 2, m+n = 2, sowie

x, y = 0 bis 2,

und

zwischen 2,5 und 97,5 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Struktureinheiten (II) und (III), mindestens einer Struktureinheit der Formel (III)

5 -Z-(X-SiR"x(OR')_{3-x}) (III),

wobei

Z = -NH-, -NR-, -O-, mit

10 R = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NRa-Gruppen unterbrochen sein kann, mit Ra = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl ,

x = 0 bis 2, und

X, R', R" die bei Formel (II) angegebene Bedeutung haben,

15 aufweisen.

6. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Bestandteile des Beschichtungsmittels zwischen 5 und 95 mol-%, insbesondere zwischen 10 und 90 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und
20 80 mol-%, und ganz besonders zwischen 30 und 70 mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtheit der Struktureinheiten (II) und (III), mindestens einer Struktureinheit der Formel (II) und zwischen 5 und 95 mol-%, insbesondere zwischen 10 und 90 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 mol-%, und ganz besonders zwischen 30 und 70 mol-%, jeweils bezogen auf die
25 Gesamtheit der Struktureinheiten (II) und (III), mindestens einer Struktureinheit der Formel (III), aufweisen.

7. Beschichtungsmittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente (II) und (III) in Anteilen von 2,5 bis 97,5 mol-%, bevorzugt von 5
30 bis 95 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 90 mol-%, jeweils bezogen auf die Summe der für die Vernetzung im Beschichtungsmittel maßgeblichen funktionellen Gruppen, gebildet aus den Anteilen der Hydroxyl- und Isocyanatgruppen sowie den Anteilen der Strukturelemente (II) und (III), vorhanden sind.

8. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat (B) die Struktureinheiten (I) bzw. (II) bzw. (III) aufweist.

9. Beschichtungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass im Polyisocyanat (B)

zwischen 2,5 und 90 mol-%, der Isocyanatgruppen im Polyisocyanatgrundkörper zu Struktureinheiten (II) und

zwischen 2,5 und 90 mol-%, der Isocyanatgruppen im

Polyisocyanatgrundkörper zu Struktureinheiten (III)

umgesetzt sind und der Gesamtanteil der zu den Struktureinheiten (II) und (III) umgesetzten Isocyanatgruppen im Polyisocyanatgrundkörper zwischen 5 und 95 mol-% liegt.

10. Beschichtungsmittel nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyisocyanatgrundkörper ausgewählt ist aus der Gruppe 1,6-Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, und 4,4'-Methylen-dicyclohexyldiisocyanat, der Biuret-Dimeren der vorgenannten Polyisocyanate und/oder der Isocyanurat-Trimeren der vorgenannten Polyisocyanate.

11. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol (A) mindestens ein Poly(meth)acrylatpolyol enthält.

12. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (D) in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsmittels in diesem enthalten ist.

13. Mehrstufiges Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat eine pigmentierte Basislacksschicht und danach eine Schicht aus dem Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufgetragen wird.

14. Mehrstufiges Beschichtungsverfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Auftrag der pigmentierten Basislacksschicht der aufgetragene Basislack zunächst bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird und nach dem Auftrag des Beschichtungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9 bei Temperaturen von 30 bis 200°C während einer Zeit von 1 min bis zu 10 h gehärtet wird.
15. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Klarlack bzw. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 13 oder 14 für die Automobilserienlackierung und die Automobilreparaturlackierung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/010810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/20 C08G18/28 C08G18/62 C08G18/77 C08G18/79 C09D175/04 C08K3/32		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/55229 A (DU PONT [US]; UHLIANUK PETER WILLIAM [US]; NAGATA ISAO [US]; QUASHIE S) 21 September 2000 (2000-09-21) example 1	1-15
A	----- US 5 747 590 A (CORCORAN PATRICK HENRY [US] ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05) column 6, line 15 - line 17 column 8, line 45 - line 67	1-15
Y	----- DE 10 2005 045228 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 5 April 2007 (2007-04-05) cited in the application example 3	1-15
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
21 April 2009	28/04/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Müller, Marcus	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/010810

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2008/074489 A (BASF COATINGS AG [DE]; GROENEWOLT MATTHIJS [DE]; POPPE ANDREAS [DE]; K) 26 June 2008 (2008-06-26) table 1	1-15
Y	WO 2004/104078 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]; STANJEK VOLKER [DE]; LOTTNER WILLIBAL) 2 December 2004 (2004-12-02) page 20, line 13 - line 14	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/010810

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0055229	A	21-09-2000	AT 285424 T 15-01-2005
		AU 772837 B2 06-05-2004	
		AU 3753200 A 04-10-2000	
		BR 0010514 A 08-01-2002	
		CA 2361299 A1 21-09-2000	
		CN 1370188 A 18-09-2002	
		DE 60016906 D1 27-01-2005	
		DE 60016906 T2 08-12-2005	
		EP 1171498 A1 16-01-2002	
		ES 2233354 T3 16-06-2005	
		JP 2002539305 T 19-11-2002	
		KR 20020007330 A 26-01-2002	
		NZ 513363 A 28-03-2003	
		PT 1171498 E 28-02-2005	
US 5747590	A	05-05-1998	AU 735777 B2 12-07-2001
		AU 5895298 A 29-06-1998	
		BR 9713435 A 01-02-2000	
		CA 2269739 A1 11-06-1998	
		CN 1239980 A 29-12-1999	
		DE 69711679 D1 08-05-2002	
		DE 69711679 T2 07-11-2002	
		EP 0941294 A2 15-09-1999	
		ES 2172831 T3 01-10-2002	
		JP 3810443 B2 16-08-2006	
		JP 2001505609 T 24-04-2001	
		KR 20000057364 A 15-09-2000	
		WO 9824856 A2 11-06-1998	
DE 102005045228	A1	05-04-2007	CN 101268133 A 17-09-2008
		EP 1926771 A1 04-06-2008	
		WO 2007033786 A1 29-03-2007	
		JP 2009508892 T 05-03-2009	
		KR 20080059238 A 26-06-2008	
		US 2008245999 A1 09-10-2008	
WO 2008074489	A	26-06-2008	WO 2008074490 A1 26-06-2008
		WO 2008074491 A1 26-06-2008	
WO 2004104078	A	02-12-2004	AT 336543 T 15-09-2006
		DE 10323206 A1 09-12-2004	
		DK 1625175 T3 23-10-2006	
		EP 1625175 A1 15-02-2006	
		US 2006084711 A1 20-04-2006	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/010810

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G18/20 C08G18/28 C08G18/62 C08G18/77 C08G18/79
C09D175/04 C08K3/32

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00/55229 A (DU PONT [US]; UHLIANUK PETER WILLIAM [US]; NAGATA ISAO [US]; QUASHIE S) 21. September 2000 (2000-09-21) Beispiel 1	1-15
A	US 5 747 590 A (CORCORAN PATRICK HENRY [US] ET AL) 5. Mai 1998 (1998-05-05) Spalte 6, Zeile 15 - Zeile 17 Spalte 8, Zeile 45 - Zeile 67	1-15
Y	DE 10 2005 045228 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 5. April 2007 (2007-04-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 3	1-15
	----- -/-	



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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. April 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, Marcus

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 2008/074489 A (BASF COATINGS AG [DE]; GROENEWOLT MATTHIJS [DE]; POPPE ANDREAS [DE]; K) 26. Juni 2008 (2008-06-26) Tabelle 1 -----	1-15
Y	WO 2004/104078 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]; STANJEK VOLKER [DE]; LOTTNER WILLIBAL) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) Seite 20, Zeile 13 - Zeile 14 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/010810

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0055229 A	21-09-2000	AT 285424 T	15-01-2005
		AU 772837 B2	06-05-2004
		AU 3753200 A	04-10-2000
		BR 0010514 A	08-01-2002
		CA 2361299 A1	21-09-2000
		CN 1370188 A	18-09-2002
		DE 60016906 D1	27-01-2005
		DE 60016906 T2	08-12-2005
		EP 1171498 A1	16-01-2002
		ES 2233354 T3	16-06-2005
		JP 2002539305 T	19-11-2002
		KR 20020007330 A	26-01-2002
		NZ 513363 A	28-03-2003
		PT 1171498 E	28-02-2005
US 5747590 A	05-05-1998	AU 735777 B2	12-07-2001
		AU 5895298 A	29-06-1998
		BR 9713435 A	01-02-2000
		CA 2269739 A1	11-06-1998
		CN 1239980 A	29-12-1999
		DE 69711679 D1	08-05-2002
		DE 69711679 T2	07-11-2002
		EP 0941294 A2	15-09-1999
		ES 2172831 T3	01-10-2002
		JP 3810443 B2	16-08-2006
		JP 2001505609 T	24-04-2001
		KR 20000057364 A	15-09-2000
		WO 9824856 A2	11-06-1998
DE 102005045228 A1	05-04-2007	CN 101268133 A	17-09-2008
		EP 1926771 A1	04-06-2008
		WO 2007033786 A1	29-03-2007
		JP 2009508892 T	05-03-2009
		KR 20080059238 A	26-06-2008
		US 2008245999 A1	09-10-2008
WO 2008074489 A	26-06-2008	WO 2008074490 A1	26-06-2008
		WO 2008074491 A1	26-06-2008
WO 2004104078 A	02-12-2004	AT 336543 T	15-09-2006
		DE 10323206 A1	09-12-2004
		DK 1625175 T3	23-10-2006
		EP 1625175 A1	15-02-2006
		US 2006084711 A1	20-04-2006