

(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
16. August 2007 (16.08.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/090679 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 12/44 (2006.01) C09D 161/32 (2006.01)

(74) Anwalt: LEIFERT & STEFFAN; Burgplatz 21-22,
40213 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/001141

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, 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.

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Februar 2007 (09.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 006 130.6
10. Februar 2006 (10.02.2006) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTT, Günther [DE/DE]; Von-Holte-Strasse 101a, 48167 Münster (DE). RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Vikarsbusch 8, 48308 Senden (DE). FELDMANN, Björn [DE/DE]; Kardinalstrasse 35, 48165 Münster (DE). CLAUSEN-MEIRING, Ulrike [DE/DE]; Merschwiese 41, 48308 Senden (DE). JOOST, Karl-Heinz [DE/DE]; Dartmannskamp 7, 48317 Drensteinfurt-Rinkerode (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: POLYOLS BASED ON MODIFIED AMINO RESINS, PROCESS FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: POLYOLE AUF DER BASIS VON MODIFIZIERTEN AMINOPLASTHARZEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: Polyols (A) based on modified amino resins, preparable by the reaction of at least one amino resin (B) with at least three acetalized or etherified N-methylol groups of the general formula (I): $>N-CHR-OR^1$, in which the variable R is a hydrogen atom, an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms or an aryl group having from 6 to 10 carbon atoms, and the variable R^1 is an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms; comprising at least one polyol (C) of the general formula (II): $R^2(-OH)_n$ in which the index n is an integer from 2 to 6 and the variable R^2 is a divalent to hexavalent organic radical; in an equivalent ratio of (III): group I of (B) : polyol (C) = from 0.5 to 1.2; with elimination of at least 50 mol% of a monoalcohol (D) of the general formula (Ia): R^1-OH , in which the variable R^1 is as defined above; from the amino resin (B); process for its preparation and its use.

(57) Zusammenfassung: Polyole (A) auf der Basis von modifizierten Aminoplastharzen, herstellbar durch die Umsetzung von mindestens einem Aminoplastharz (B) mit mindestens drei acetalisierten oder veretherierten N-Methylolgruppen der allgemeinen Formel (I): $>N-CHR-OR^1$, worin die Variable R ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bezeichnet und die Variable R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet; mit mindestens einem Polyol (C) der allgemeinen Formel (II): $R^2(-OH)_n$, worin der Index n für eine Zahl von 2 bis 6 und die Variable R^2 für einen zweibindigen bis sechsbindigen organischen Rest stehen; in einem Äquivalentverhältnis (III): Gruppe I von (B) : Polyol (C) = 0,5 bis 1,2; unter Abspaltung von mindestens 50 Mol% eines Monoalkohols (D) der allgemeinen Formel (Ia): R^1-OH , worin die Variable R^1 die vorstehend angegebene Bedeutung hat; aus dem Aminoplastharz (B); Verfahren zu ihrer Herstellung ihre Verwendung.

WO 2007/090679 A1

Polyole auf der Basis von modifizierten Aminoplastharzen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Gebiet der Erfindung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyole auf der Basis von modifizierten Aminoplastharzen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Modifizierung von Aminoplastharzen. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Polyole auf der Basis von modifizierten Aminoplastharzen sowie der
10 mit Hilfe des neuen Verfahrens zur Modifizierung von Aminoplastharzen hergestellten Polyole als härtbare Materialien oder zu deren Herstellung.

Stand der Technik

15 Aminoplastharze, insbesondere acetalisierte oder veretherte Melamin/Formaldehyd-Harze, sowie ihre Verwendung als Vernetzungsmittel in thermisch härtbaren Materialien, insbesondere Beschichtungsstoffen, sind seit langem bekannt (vgl. beispielsweise Johan Bieleman, »Lackadditive«, »7.2.2 Melaminharz-vernetzende Systeme«, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 bis 250). Die betreffenden Beschichtungsstoffe
20 liefern bekanntermaßen Beschichtungen mit hoher Oberflächenhärte.

Allerdings haben diese Beschichtungsstoffe wegen ihres Gehalts an Säurekatalysatoren nur eine begrenzte Lagerstabilität.

25 Außerdem neigen die Aminoplastharze zur Selbstkondensation, wodurch sich die Sprödigkeit der Beschichtungen erhöht und ihre Elastizität verringert.

Die Aminoplastharze, insbesondere die veretherten Melamin/Formaldehyd-Harze, werden auch als Co-Vernetzungsmittel in Beschichtungsstoffen, die aus sogenannten
30 Mehrkomponentensystemen, insbesondere Zweikomponentensystemen, hergestellt werden, verwendet. Bekanntermaßen umfassen die Mehrkomponentensysteme mindestens eine Bindemittelkomponente, die vorzugsweise hydroxylgruppenhaltige Bestandteile enthält, und mindestens eine Vernetzungsmittelkomponente, die vorzugsweise Polyisocyanate enthält. Die beiden Komponenten werden getrennt voneinander gelagert und erst kurz vor der
35 Verwendung zur Herstellung des eigentlichen Beschichtungsstoffes miteinander vermischt. Die aus diesen Beschichtungsstoffen hergestellten Beschichtungen weisen bekanntermaßen

vorteilhafte Eigenschaftskombinationen, wie eine gute Etchbeständigkeit und eine gute Nasskratzfestigkeit auf.

Allerdings kann bei der thermischen Härtung dieser Beschichtungsstoffe acetalisch gebundener Alkohol aus den Aminoplastharzen abgespalten werden, wodurch sich das ursprüngliche Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen in nicht vorhersagbarer Weise verändert. Der freigesetzte Alkohol bildet dann durch Reaktion mit den Polyisocyanaten in dem resultierenden duroplastischen Material zwangsläufig Netzwerk-Endgruppen, was die Netzwerkdichte und damit die Kratzfestigkeit der betreffenden Beschichtungen nachteilig verringern kann.

Die Modifizierung von Aminoplastharzen mit Verbindungen, die eine Carbamatgruppe enthalten, wie beispielsweise Methylcarbamate, ist aus der amerikanischen Patentanmeldung US 2005/0182189 A1 bekannt. Hierbei resultieren Aminoplastharze, die Gruppen der Formel $>N-CH_2-NH-C(O)-OCH_3$ enthalten. Diese Aminoplastharze sind jedoch wegen fehlender isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen, ihres hohen Schmelzpunkts und ihrer hohen Vernetzungstemperaturen als Bestandteile von Mehrkomponentensystemen ungeeignet.

Aufgabe der Erfindung

20

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe bereitzustellen, die sich hervorragend als neue thermisch härtbare Materialien oder Bestandteile für neue thermisch härtbare Materialien verwenden lassen und die in einfacher Weise aus bekannten, leicht erhältlichen Ausgangsprodukten hergestellt werden können.

25

Die neuen thermisch härtbaren Materialien sollen lagerstabil und transportfähig sein und sich insbesondere hervorragend als neue Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen und Vorstufen für Formteile und Folien, insbesondere Beschichtungsstoffe, speziell Beschichtungsstoffe, die kurz vor ihrer Verwendung aus Mehrkomponentensystemen hergestellt werden, eignen.

30

Die neuen Beschichtungsstoffe sollen sich vor allem hervorragend als Elektrotauchlacke, Primer, Füller, Grundierungen, Basislacke, Unidecklacke und Klarlacke, insbesondere Klarlacke, eignen.

35

Die neuen thermisch härtbaren Materialien sollen sich außerdem hervorragend für die Herstellung von neuen duroplastischen Materialien, vor allem Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien, insbesondere Beschichtungen, eignen.

5 Die neuen Beschichtungen sollen vor allem neue Elektrotauchlackierungen, Primerlackierungen, Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen, Unidecklackierungen und Klarlackierungen, insbesondere Klarlackierungen, speziell Klarlackierungen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, mit hervorragendem Eigenschaftsprofil sein.

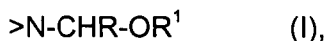
10

Insbesondere sollen die neuen Beschichtungen eine hohe Etchbeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit, einen sehr guten Verlauf, einen hervorragenden optischen Gesamteindruck (Appearance), eine sehr gute Nasskratzfestigkeit und eine besonders hohe Trockenkratzfestigkeit aufweisen.

15

Erfindungsgemäße Lösung

Demgemäß wurden die neuen Polyole (A) auf der Basis von modifizierten Aminoplastharzen gefunden, herstellbar durch die Umsetzung von mindestens einem Aminoplastharz (B) mit
20 mindestens drei acetalisierten oder veretherten N-Methylolgruppen der allgemeinen Formel I:



25 worin die Variable R ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bezeichnet und die Variable R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet; mit mindestens einem Polyol (C) der allgemeinen Formel II:



worin der Index n für eine Zahl von 2 bis 6 und die Variable R² für einen zweibindigen bis sechsbindigen organischen Rest stehen; in einem Äquivalentverhältnis III:

35 Gruppe I von (B) : Polyol (C) = 0,5 bis 1,2 (III);

unter Abspaltung von mindestens 50 Mol% eines Monoalkohols (D) der allgemeinen Formel Ia:



5

worin die Variable R^1 die vorstehend angegebene Bedeutung hat; aus dem Aminoplastharz (B).

10 Im Folgenden werden die neuen Polyole (A) auf der Basis von modifizierten Aminoplastharzen als »erfindungsgemäße Polyole (A)« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyole (A) gefunden, bei dem man mindestens ein Aminoplastharz (B) mit mindestens drei acetalisierten oder verethernten N-Methylolgruppen der allgemeinen Formel I:

15

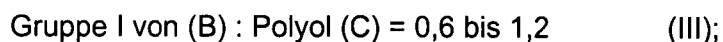


worin die Variable R ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bezeichnet und die Variable R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet; mit mindestens einem Polyol (C) der allgemeinen Formel II:

20



25 worin der Index n für eine Zahl von 2 bis 6 und die Variable R^2 für einen zweibindigen bis sechsbindigen organischen Rest stehen; in einem Äquivalentverhältnis III:



30 unter Abspaltung von mindestens 50 Mol% eines Monoalkohols (D) der allgemeinen Formel Ia:



35 worin die Variable R^1 die vorstehend angegebene Bedeutung hat; aus dem Aminoplastharz (B) umgesetzt.

Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyole (A) als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

- 5 Nicht zuletzt wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Polyole (A) und der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Polyole (A) als thermisch härtbare Materialien oder zur Herstellung von thermisch härtbaren Materialien gefunden, was im Folgenden als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.
- 10 Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Vorteile der Erfindung

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

20 Insbesondere war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen Polyole (A) im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung hervorragend als neue thermisch härtbare Materialien oder Bestandteile für neue thermisch härtbare Materialien verwenden ließen und mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens in besonders einfacher Weise aus bekannten, leicht erhältlichen Ausgangsprodukten hergestellt werden konnten.

25 Die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien waren lagerstabil und transportfähig und eigneten sich insbesondere hervorragend als neue Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen und Vorstufen für Formteile und Folien, insbesondere Beschichtungsstoffe, speziell Beschichtungsstoffe, die kurz vor ihre Verwendung aus Mehrkomponentensystemen hergestellt wurden.

30

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eigneten sich vor allem hervorragend als neue Elektrotauchlacke, Primer, Füller, Grundierungen, Basislacke, Unidecklacke und Klarlacke, insbesondere Klarlacke.

35 Die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien eigneten sich außerdem hervorragend für die Herstellung von neuen duroplastischen Materialien, vor allem

Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien, insbesondere Beschichtungen.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen waren vor allem neue Elektrotauchlackierungen, Primerlackierungen, Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen, Unidecklackierungen und Klarlackierungen, insbesondere Klarlackierungen, speziell Klarlackierungen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, mit hervorragendem Eigenschaftsprofil.

Insbesondere wiesen die erfindungsgemäßen Beschichtungen eine hohe Etchbeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit, einen sehr guten Verlauf, einen hervorragenden optischen Gesamteindruck (Appearance), eine sehr gute Nasskratzfestigkeit und eine besonders hohe Trockenkratzfestigkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen Klarlackierungen, waren daher hervorragend für die Beschichtung von besonders hochwertigen wirtschaftlichen Gütern, insbesondere Automobilkarosserien und Teilen hiervon, geeignet.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyole (A) im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens geht aus von mindestens einem, insbesondere einem, Aminoplastharz (B), das mindestens drei, vorzugsweise mindestens vier, bevorzugt mindestens fünf und insbesondere sechs acetalisierte oder veretherte N-Methylolgruppen der allgemeinen Formel I:



enthält, worin die Variable R ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere aber ein Wasserstoffatom, bezeichnet und die Variable R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatomen, insbesondere aber Methyl, Butyl oder Isobutyl, bezeichnet.

35

Vorzugsweise wird das Aminoplastharz (B) aus der Gruppe, bestehend aus Melamin-, Guanamin-, Harnstoff- und Glykolorilharzen sowie Amiden und Verbindungen mit

mindestens zwei Carbamatgruppen, ausgewählt. Insbesondere ist das Aminoplastharz (B) ein Melaminharz.

Die Aminoplastharze (B) sind altbekannte Verbindungen und werden beispielsweise im
5 Detail in der amerikanischen Patentanmeldung US 2005/0182189 A1, Seite 1, Absatz [0014], bis Seite 4, Absatz [0028], beschrieben.

Erfindungsgemäß wird das Aminoplastharz (B) mit mindestens einem Polyol (C) und
vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere zwei Polyolen (C) der allgemeinen Formel

10 II:



worin der Index n für eine Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 2 bis 6,
15 bevorzugt für 2 oder 3 und insbesondere für 2 steht und die Variable R^2 für einen
zweibindigen bis sechsbindigen, bevorzugt zweibindigen oder dreibindigen und
insbesondere zweibindigen organischen Rest steht; umgesetzt.

Vorzugsweise handelt es sich bei den organischen Resten R^2 um Reste, die aliphatische,
20 cycloaliphatische und/oder aromatische Gruppen enthalten oder hieraus bestehen.
Vorzugsweise enthalten sie 2 bis 50, bevorzugt 2 bis 40, besonders bevorzugt 2 bis 30
Kohlenstoffatome. Darüber hinaus können sie noch funktionelle Gruppen enthalten, die die
aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Gruppen miteinander verknüpfen,
wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 47 523 A1, Seite 5, Zeilen
25 38 bis 47, beschrieben werden. Außerdem können sie substituiert sein. Beispiele geeigneter
Substituenten sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 59 923 A1, Seite 7, Zeile
65, bis Seite 8, Zeile 5, bekannt. Wesentlich ist, dass die Substituenten und die
verknüpfenden funktionellen Gruppen die Reaktion zwischen dem Aminoplastharz (B) und
dem Polyol (C) nicht nachteilig beeinflussen, beispielsweise indem sie diese Reaktion
30 inhibieren oder zu unerwünschten Nebenprodukten führen.

Beispiele geeigneter Polyole (C) sind Triole, Tetrole, Pentite und Hexite wie
Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Threit,
Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Homopentaerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcitol
35 und Inosit.

Beispiele geeigneter Diole (C) sind cyclische und acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind.

Als C₉-C₁₆-Alkane, von denen sich die Diole (C) ableiten, kommen im Grunde alle linearen und verzweigten, vorzugsweise verzweigten, Alkane mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen in Betracht.

Vorzugsweise werden die C₉-C₁₆-Alkane, von denen sich die Verbindungen (B) ableiten, aus der Gruppe, bestehend aus 2-Methyloctan, 4-Methyloctan, 2,3-Dimethyl-heptan, 3,4-Dimethyl-heptan, 2,6-Dimethyl-heptan, 3,5-Dimethyl-heptan, 2-Methyl-4-ethyl-hexan, Isopropyl-cyclohexan, 4-Ethyloctan, 2,3,4,5-Tetramethyl-hexan, 2,3-Diethyl-hexan 1-Methyl-2-n-propyl-cyclohexan, 2,4,5,6-Tetramethyl-heptan, 3-Methyl-6-ethyl-octan, 1'-Ethyl-butyl-cyclohexan, stellungsisomere Diethyloctane 3,4-Dimethyl-5-ethyl-nonan, 4,6-Dimethyl-5-ethyl-nonan, 3,4-Dimethyl-7-ethyl-decan, 3,6-Diethyl-undecan, 3,6-Dimethyl-9-ethyl-undecan, 3,7-Diethyl-dodecan und 4-Ethyl-6-isopropyl-undecan, ausgewählt.

Bevorzugt sind die C₉-C₁₆-Alkane stellungsisomere Diethyloctane.

Bevorzugte Verbindungen (B) sind demnach die stellungsisomeren Diethyloctandiole, besonders bevorzugt diejenigen, die lineare C₈-Kohlenstoffketten enthalten.

Dabei kann die C₈-Kohlenstoffkette bezüglich der beiden Ethylgruppen das Substitutionsmuster 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 3,4, 3,5, 3,6 oder 4,5 aufweisen.

Desgleichen kann die C₈-Kohlenstoffkette bezüglich der beiden Hydroxylgruppen das Substitutionsmuster 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 4,5, 4,6, 4,8, 5,6, 5,7, 5,8, 6,7, 6,8 oder 7,8 aufweisen.

Vorzugsweise werden die Diethyloctandiole (B) aus der Gruppe, bestehend aus

30

2,3-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

35

2,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

2,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

5

2,6- Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

10

2,7- Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

15

3,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

20

3,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

25

3,6-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol und

4,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

30 ausgewählt.

Bevorzugt stehen die beiden Ethylgruppen in 2,4-Stellung.

Bevorzugt stehen die beiden Hydroxylgruppen in 1,5-Stellung.

35

Insbesondere wird als Diol (C) 2,4-Diethyloctan-1,5-diol verwendet.

Die stellungsisomeren Diethyloctandiole (C) sind an sich bekannte Verbindungen und können nach üblichen und bekannten Synthesemethoden der Organischen Chemie wie die basenkatalysierte Aldolkondensation hergestellt werden oder sie fallen als Nebenprodukte chemischer Großsynthesen wie der Herstellung von 2-Ethyl-hexanol an.

5

Weitere Beispiele für geeignete Diole (C) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 5, Zeile 38, des Seite 6, Zeile 7, bekannt. Insbesondere werden Propylenglykol und Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester eingesetzt.

10

Erfindungsgemäß werden das Aminoplastharz (B) und das Polyol (C) in einem Mengenverhältnis miteinander umgesetzt, dass ein Äquivalentverhältnis III von

Gruppe I von (B) : Polyol (C) = 0,5 bis 1,2, vorzugsweise 0,6 bis 1,1 und insbesondere 1

15

vorliegt.

Erfindungsgemäß werden bei dieser Umsetzung mindestens 50 Mol%, vorzugsweise mindestens 60 Mol% und insbesondere mindestens 70 Mol% mindestens eines Monoalkohols (D) der allgemeinen Formel Ia:

20



worin die Variable R^1 die vorstehend angegebene Bedeutung hat; aus dem Aminoplastharz (B) abgespaltet. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Monoalkohol (D) um Methanol, n-Butanol und Isobutanol, insbesondere Methanol.

25

Vorzugsweise wird die Umsetzung bei 80 bis 150°C durchgeführt. Bevorzugt wird dabei der Monoalkohol (D) kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

30

Die Umsetzung kann in organischer Lösung durchgeführt werden. Bevorzugt wird sie in Masse durchgeführt.

Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Aminoplastharz (B) und das Polyol (C) in der Gegenwart eines Katalysators (E) durchgeführt. Besonders bevorzugt wird ein Säurekatalysator (E) verwendet. Insbesondere wird ein Säurekatalysator (E) verwendet, wie er üblicherweise für die Kondensation von Melaminharzen eingesetzt wird. Beispiele

35

geeigneter Katalysatoren (E) sind aus Johan Bieleman, »Lackadditive«, »7.2.2 Melaminharz- vernetzende Systeme«, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 bis 250, bekannt.

- 5 Die resultierenden erfindungsgemäßen Polyole (A) können den unterschiedlichsten Verwendungszwecken dienen. Vorzugsweise dienen sie im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung als erfindungsgemäße thermisch härtbare Materialien oder für die Herstellung der erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien.
- 10 Die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien können außerdem noch physikalisch, oxidativ und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar sein. Unter aktinischer Strahlung wird elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Protonenstrahlung,
- 15 Neutronenstrahlung und Alphastrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Materialien als neue, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen und Vorstufen für Formteile und Folien verwendet.

20

Bevorzugt werden sie als erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe verwendet.

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können konventionelle Beschichtungsstoffe auf der Basis organischer Lösemittel, wässrige Beschichtungsstoffe, pulverförmige
- 25 Beschichtungsstoffe oder Suspensionen von Pulvern (Pulverslurries) sein. Sie können Einkomponenten- oder Mehrkomponentensysteme, insbesondere Zweikomponentensysteme, sein. Bevorzugt sind sie Zweikomponentensysteme, die aus einer Bindemittelkomponente, die Bestandteile mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, enthält, und einer Vernetzungsmittelkomponente,
- 30 die Polyisocyanate enthält, bestehen.

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe neue Elektrotauchlacke, Primer, Füller, Grundierungen, Basislacke, Unidecklacke und Klarlacke, insbesondere Klarlacke.

35

Methodisch gesehen bietet die Herstellung der erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien keine Besonderheiten, sondern sie werden durch Vermischen der

erfindungsgemäßen Polyole (A) mit üblichen und bekannten Bestandteilen von Beschichtungsstoffen vermischt, wonach man die Mischungen homogenisiert. Beispiele geeigneter Mischaggregate zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien sind Rührkessel, Inline-Dissolver, Rotor/Stator-Dispergatoren, Ultraturrax, 5 Microfluidizer, Hochdruck-Homogenisatoren oder Düsenstrahl-Dispergatoren. Sollen die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien Bestandteile enthalten, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, empfiehlt sich der Ausschluss von aktinischer Strahlung bei der Herstellung und die nachfolgenden Lagerung der erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien.

10

Dabei kann der Gehalt der erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien an den erfindungsgemäßen Polyolen (A) sehr breit variieren und so den Erfordernissen des Einzelfalls optimal angepasst werden. Vorzugsweise liegt der Gehalt an (A) bei 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und 15 insbesondere 10 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungstoffes, wobei unter »Festkörper« die Summe aller Bestandteile verstanden wird, die das aus dem erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Material hergestellte erfindungsgemäße duroplastische Material aufbauen

20

Vorzugsweise werden die üblichen und bekannten Bestandteile der Beschichtungsstoffe aus der Gruppe, bestehend aus oxidativ, physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemitteln, Vernetzungsmitteln, Neutralisationsmitteln; organischen Lösemitteln, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktivverdünnern; transparenten und opaken, farbgebenden, 25 effektgebenden und farb- und effektgebenden Pigmenten; transparenten und opaken Füllstoffen; Nanopartikeln; molekulardispers löslichen Farbstoffen; Lichtschutzmitteln; Antioxidantien; Neutralisationsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Slipadditiven; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die thermische Vernetzung; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Photoinitiatoren und –coinitiatoren; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; 30 filmbildenden Hilfsmitteln; Rheologiehilfsmitteln; Flammschutzmitteln; Korrosionsinhibitoren; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln; ausgewählt.

Vorzugsweise werden sie in den üblichen und bekannten, wirksamen Mengen eingesetzt.

35

Sind die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien Klarlacke oder Vorstufen für klare Folien und Formteile, enthalten sie keine opaken Bestandteile.

Beispiele geeigneter Bestandteile von Beschichtungsstoffen sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 899 A1, Seite 14, Zeile 36, bis Seite 16, Zeile 63, Seite 17, Zeile 7, bis Seite 18, Zeile 13, Seite 18, Zeilen 16 bis 21, Seite 19, Zeilen 10 bis 22 und 30 bis 61, bekannt.

Die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien dienen im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung der Herstellung der erfindungsgemäßen duroplastischen Materialien.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen duroplastischen Materialien neue Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen Formteile und Folien, insbesondere neue Beschichtungen.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Beschichtungen neue Elektrotauchlackierungen, Primerlackierungen, Füllerlackierungen oder Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen, Unidecklackierungen und Klarlackierungen, insbesondere Klarlackierungen.

Diese erfindungsgemäßen Lackierungen können einschichtig oder mehrschichtig sein. Ganz besonders bevorzugt sind sie mehrschichtig und können dabei mindestens zwei Lackierungen, insbesondere mindestens eine Elektrotauchlackierung, mindestens eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung sowie mindestens eine Basislackierung und mindestens eine Klarlackierung oder mindestens eine Unidecklackierung umfassen.

Besonders bevorzugt umfassen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen mindestens eine Basislackierung und mindestens eine Klarlackierung.

Von besonderem Vorteil ist es, die Klarlackierungen der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen aus den erfindungsgemäßen Klarlacken herzustellen.

Bei den erfindungsgemäßen Klarlackierungen handelt es sich um die äußerste Schicht der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen, die wesentlich den optischen Gesamteindruck (Appearance) bestimmt und die farb- und/oder effektgebenden Basislackierungen vor mechanischer und chemischer Schädigung und Schädigung durch Strahlung schützt. Die erfindungsgemäßen Klarlackierungen erweisen sich dabei

- als besonders unempfindlich gegenüber mechanischer Beanspruchung wie Zug, Dehnung, Schläge, Zerkratzen oder Abrieb,
- als besonders resistent gegenüber Feuchtigkeit (z. B. in Form von Wasserdampf), Lösemitteln und verdünnten Chemikalien und
- als besonders beständig gegenüber Umwelteinflüssen wie Temperaturenschwankungen und UV-Strahlung und weisen
- einen hohen Glanz und
- eine gute Haftung auf den unterschiedlichsten Substraten auf.

5

10

Nicht zuletzt weisen sie nach ihrer Herstellung keine Vergilbung auf.

Je nach Verwendungszweck werden die erfindungsgemäßen Materialien auf temporäre oder permanente Substrate appliziert.

15

Vorzugsweise werden für die Herstellung von erfindungsgemäßen Folien und Formteilen übliche und bekannte temporäre Substrate verwendet, wie Metall- und Kunststoffbänder oder Hohlkörper aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder Keramik, die leicht entfernt werden können, ohne dass die erfindungsgemäßen Folien und Formteile beschädigt werden.

20

Werden die erfindungsgemäßen Gemische für die Herstellung von Beschichtungen, Klebstoffen und Dichtungen verwendet, werden permanente Substrate eingesetzt.

Bevorzugt handelt es sich bei den Substraten um

25

- mit Muskelkraft, Heißluft oder Wind betriebene Fortbewegungsmittel zu Lande, zu Wasser oder zur Luft, wie Fahrräder, Draisinen, Ruderboote, Segelboote, Heißluftballons, Gasballons oder Segelflugzeuge, sowie Teile hiervon,
- mit Motorkraft betriebenen Fortbewegungsmittel zu Lande, zu Wasser oder zur Luft, wie Motorräder, Nutzfahrzeuge oder Kraftfahrzeuge, insbesondere PKW, Über- oder Unterwasserschiffe oder Flugzeuge, sowie Teile hiervon,
- stationäre Schwimmkörper, wie Bojen oder Teile von Hafenanlagen
- Bauwerke im Innen- und Außenbereich,
- Türen, Fenster und Möbel und
- Glashohlkörper,
- industrielle Kleinteile, wie Schrauben, Mutter, Randkappen oder Felgen,

35

- Behälter, wie Coils, Container oder Emballagen,
 - elektrotechnische Bauteile, wie elektronische Wickelgüter, beispielsweise Spulen,
 - optische Bauteile,
 - mechanische Bauteile und
- 5 - weiße Ware, wie Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren.

Die erfindungsgemäßen Folien und Formteile können ebenfalls als Substrate dienen.

Insbesondere handelt es sich bei den Substraten um Automobilkarosserien und Teile
10 hiervon. Die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien bzw. die hieraus
hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen dienen dabei vorzugsweise der
Erstlackierung der Automobilkarosserien (OEM) oder der Reparaturlackierung von
erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Erstlackierungen. Die
erfindungsgemäßen Erstlackierungen, insbesondere diejenigen, die eine erfindungsgemäße
15 Klarlackierung enthalten, haben eine hervorragende Überlackierbarkeit. Die
erfindungsgemäßen Reparaturlackierungen haften hervorragend auf den
erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Erstlackierungen.

Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien
20 keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten, für das
jeweilige Gemisch geeigneten Applikationsmethoden, wie z.B. Elektrotauchlackieren,
Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen.
Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt.

25 Bei der Applikation empfiehlt es sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu
arbeiten, wenn die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien zusätzlich mit
aktinischer Strahlung härtbar sind.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen können Nass-in-nass-
30 Verfahren und Aufbauten angewandt werden, wie sie beispielsweise aus den deutschen
Patentanmeldungen DE 199 30 067 A 1, Seite 15, Zeile 23, bis Seite 16, Zeile 36, oder DE
199 40 855 A1, Spalte 30, Zeile 39, bis Spalte 31, Zeile 48, und Spalte 32, Zeilen 15 bis 29,
bekannt sind. Es ist ein ganz wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung,
dass im Grunde sämtliche Schichten der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen aus
35 den erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien hergestellt werden können.

Die thermische Härtung der erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien erfolgt oder beginnt vorzugsweise bereits bei Raumtemperatur.

Sie kann aber auch erst nach einer gewissen Ruhezeit oder Ablüftzeit erfolgen. Die Ablüftzeit oder Ruhezeit kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der applizierten erfindungsgemäßen Materialien und zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie gegebenenfalls vorhandenem Lösemittel. Die Ablüftung kann durch eine erhöhte Temperatur und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchtigkeit beschleunigt werden.

Die thermische Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Materialien kann beispielsweise durch Einwirkung eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße Luft, erhitztes Öl oder erhitzte Walzen, oder von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR), beschleunigt werden. Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen.

Die Härtung mit aktinischer Strahlung kann mit Hilfe der üblichen und bekannten Vorrichtungen und Verfahren, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, der deutschen Patentanmeldung DE 102 02 565 A1, Seite 9, Absatz [0092], bis Seite 10, Absatz [0106], der deutschen Patentanmeldung DE 103 16 890 A1, Seite 17, Absätze [0128] bis [0130], in der internationalen Patentanmeldung WO 94/11123, Seite 2, Zeilen 35, bis Seite 3, Zeile 6, Seite 3, Zeilen 10 bis 15, und Seite 8, Zeilen 1 bis 14, oder dem amerikanischen Patent US 6,743,466 B2, Spalte 6, Zeile 53, bis Spalte 7, Zeile 14, beschrieben werden, durchgeführt werden.

Die Härtung der erfindungsgemäßen thermisch härtbaren Materialien kann auch unter weitgehendem oder vollständigem Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt der Sauerstoff als weitgehend ausgeschlossen, wenn seine Konzentration an der Oberfläche der applizierten erfindungsgemäßen Gemische < 21 Vol.-%, vorzugsweise < 18 Vol.-%, bevorzugt < 16 Vol.-%, besonders bevorzugt 14 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 10 Vol.-% und insbesondere < 6 Vol.-% beträgt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt der Sauerstoff als vollständig ausgeschlossen, wenn seine Konzentration an der Oberfläche unter der Nachweisgrenze der üblichen und bekannten Nachweismethoden liegt.

Bevorzugt ist die Konzentration des Sauerstoffs $\geq 0,001$ Vol.-%, besonders bevorzugt $\geq 0,01$ Vol.-%, ganz besonders bevorzugt $\geq 0,1$ Vol.-% und insbesondere $\geq 0,5$ Vol.-%.

- 5 Die gewünschten Konzentrationen des Sauerstoffs können durch die in dem deutschen Patent DE 101 30 972 C1, Seite 6, Absätze [0047] bis [0052], beschriebenen Maßnahmen oder durch das Auflegen von Folien eingestellt werden.

Die resultierenden erfindungsgemäßen duroplastischen Materialien, bevorzugt die
10 erfindungsgemäßen Folien, Formteile, Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, besonders bevorzugt die erfindungsgemäßen Beschichtungen, ganz besonders bevorzugt die erfindungsgemäßen Elektrotauchlackierungen, Primer-Lackierungen, Fülllackierungen oder Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen, Unidecklackierungen und Klarlackierungen, insbesondere die erfindungsgemäßen Klarlackierungen, eignen sich
15 hervorragend für das Beschichten, Verkleben, Abdichten, Umhüllen und Verpacken der vorstehend beschriebenen grundierten oder ungrundierten Substrate sowie dem Anbau an oder dem Einbau in die vorstehend beschriebenen grundierten oder ungrundierten Substrate.

- 20 Die resultierenden erfindungsgemäßen Substrate, die mit erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichtet, mit erfindungsgemäßen Klebschichten verklebt, mit erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet und/oder mit erfindungsgemäßen Folien und/oder Formteilen umhüllt, verpackt und/oder verbunden sind, weisen hervorragende Gebrauchseigenschaften verbunden mit einer besonders langen Gebrauchsdauer auf.

25

Beispiele und Vergleichsversuche

Beispiele 1

30 Die Herstellung des Polyols (A1)

In einem Reaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitungsrohr, wurden 210 Gewichtsteile des handelsüblichen Melamin/Formaldehyd-Harzes Cymel® 303 der Firma Cytec (Hexamethoxymethylmelamin,
35 HMMM, theoretisches zahlenmittleres Molekulargewicht 390 Dalton) unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend wurden 652,6 Gewichtsteile 2,4-Diethyl-octandiol-1,5 (DEOD, theoretisches zahlenmittleres Molekulargewicht 202 Dalton)

hinzugegeben, wonach die resultierende Mischung unter Rühren auf 80°C erwärmt wurde. Nach der Zugabe von 1,7 Gewichtsteilen p-Toluolsulfonsäure (0,2 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionspartner) wurde das Reaktionsgemisch stufenweise auf 130°C erhitzt. Dabei wurden die flüchtigen Bestandteilen kontinuierlich abdestilliert, und es wurden etwa 70% der theoretischen Menge an Methanol in der Vorlage aufgefangen. Nachdem kein Destillat mehr übergegangen war, wurde die Reaktion abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°C abgekühlt und ohne Zusatz von organischen Lösemitteln ausgetragen. Man erhielt ein bei Raumtemperatur flüssiges Polyol (A1) mit einem theoretischen Festkörpergehalt von 100 Gew.-% und einem berechneten Hydroxyäquivalentgewicht von 235.

Das Polyol (A1) war hervorragend für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Dichtungsmassen sowie von Vorstufen für Formteile und Folien geeignet. Insbesondere eignete es sich hervorragend für die Herstellung von Mehrkomponentensystemen, die Polyisocyanate enthaltende Vernetzungsmittelkomponenten umfassten.

Beispiele 2 bis 5

Die Herstellung der Polyole (A2) bis (A5)

Analog zu der in Beispiel 1 angegebenen Versuchsvorschrift wurden die Polyole (A2) bis (A5) aus den in der Tabelle 1 angegebenen Ausgangsprodukten hergestellt. Es wurde das gleiche HMMM wie bei Beispiel 1 verwendet. Die aufgeführten Teile sind Gewichtsteile. Wesentliche Eigenschaften der resultierenden Polyole (A2) bis (A5) finden sich ebenfalls in der Tabelle 1.

Tabelle 1: Herstellung und Eigenschaften der Polyole (A2) bis (A5)

Polyol	Ausgangsprodukte:		theoretischer Festkörpergehalt (Gew.-%)	theoretisches Hydroxyäquivalent- gewicht
	HMMM (Teile)	Diol (Teile)		
A2	(210)	HPN ^{a)} (990)	(100)	169,5
A3	(390)	PG ^{b)} (456)	(100)	109

	A4	(390)	DEOD ^{c)} (606) PG ^{b)} (228)	(100)	172
5	A5	(390)	DEOD ^{c)} (808) HPN ^{a)} (408)	(100)	238

a) Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester;

10

b) Propylenglykol;

c) 2,4-Diethyl-octandiol-1,5.

15 Auch die Polyole (A2) bis (A5) waren hervorragend für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Dichtungsmassen sowie von Vorstufen für Formteile und Folien geeignet. Insbesondere eigneten sie sich hervorragend für die Herstellung von Mehrkomponentensystemen, die Polyisocyanate enthaltende Vernetzungsmittelkomponenten umfassten.

20

Beispiele 6 bis 9 und Vergleichsversuch V1

Die Herstellung der Klarlacke 1 bis 4 der Beispiele 6 bis 9 und des Klarlacks V1 des Vergleichsversuchs V1

25

Für die Herstellung der Klarlacke 1 bis 4 der Beispiele 6 bis 9 und des Klarlacks V1 des Vergleichsversuchs V1 wurden zunächst ein hydroxylgruppenhaltiges Methacrylatcopolymerisat als Bindemittel nach der folgenden Versuchsvorschrift hergestellt.

30 In einem Reaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler, Innenthermometer, Stickstoffeinleitungsrohr und zwei Zulaufgefäßen wurden 721 Gewichtsteile Pentylacetat vorgelegt und auf 137°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde aus dem einen Zulaufgefäß eine Mischung aus 452,5 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 306,7 Gewichtsteilen Styrol, 521,5 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat, 230,1 Gewichtsteilen Hydroxybutylacrylat und 23 Gewichtsteilen Acrylsäure während vier Stunden gleichmäßig zur
35 Vorlage hinzudosiert. Gleichzeitig beginnend, wurde aus dem anderen Zulaufgefäß während 4,5 Stunden eine Initiatorlösung aus 153,4 Gewichtsteilen tert.-Butylperethylhexanoat und

92,4 Gewichtsteilen Pentylacetat gleichmäßig zur Vorlage hinzudosiert. Nach Beendigung der Initiator dosierung wurde das Reaktionsgemisch während zwei Stunden bei 137°C nachpolymerisiert. Nach dem Abkühlen wurde die resultierende Bindemittellösung mit Pentylacetat auf einen Festkörpergehalt von 65 Gew.-% verdünnt (bestimmt in einem Umluftofen während einer Stunde bei 130°C). Die Hydroxylzahl lag bei 185 mg KOH/g Festharz, entsprechend einem Hydroxyäquivalentgewicht von 303.

Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die stoffliche Zusammensetzung der Klarlacke 1 bis 4 der Beispiele 6 bis 9 und des Klarlacks V1 des Vergleichsversuchs V1.

Tabelle 2: Stoffliche Zusammensetzung der Klarlacke 1 bis 4 der Beispiele 6 bis 9 und des Klarlacks V1 des Vergleichsversuchs V1

Bestandteil	Beispiele und Vergleichsversuch (Gewichtsteile):				
	V1	6	7	8	9
	Klarlack:				
	V1	1	2	3	4
<hr/>					
<u>Bindemittelkomponente:</u>					
Bindemittellösung	112,3	71,28	75,31	71,24	64,66
Butylglykolacetat	12	12	12	12	12
Butylacetat	16,76	30,87	29,13	30,88	32,69
Solventnaphtha®	6	6	6	6	6
Byk® 306 ^{a)}	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
Dibutylzinndilaurat (5-prozentig)	0,24	0,19	0,2	0,19	0,19
A1	-	23,96	-	-	-
A4	-	-	18,53	-	23,86

A5	-	-	-	24,01	-
----	---	---	---	-------	---

Vernetzungsmittelkomponente:

5

Desmodur® N3390 ^{b)}	52,2	55,52	58,34	55,19	60,11
-------------------------------	------	-------	-------	-------	-------

Äquivalentverhältnis:

10 Hydroxylgruppen aus:

Bindemittellösung	1	0,6	0,6	0,6	0,5
-------------------	---	-----	-----	-----	-----

Polyol A	-	0,4	0,4	0,4	0,5
----------	---	-----	-----	-----	-----

Isocyanatgruppen	1	1	1	1	1
------------------	---	---	---	---	---

15

a) handelsübliches Lackadditiv der Firma Altana Chemie;

b) handelsübliches Polyisocyanat auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat der Firma BayerMaterialScience; 90-prozentig in Butylacetat; Isocyanat-Äquivalentgewicht 195.

20

Die Bindemittelkomponenten der Beispiele 6 bis 9 der Tabelle 2 waren transportfähig und konnten monatelang gelagert werden, ohne dass es zu einem Absetzen oder einer Entmischung von Bestandteilen oder einem Viskositätsanstieg kam. Die aus den Zweikomponentensystemen der Beispiele 6 bis 9 und des Vergleichsversuchs V1 hergestellten Klarlacke 1 bis 4 und V1 wiesen eine Topfzeit oder Verarbeitungszeit, innerhalb derer sie problemlos appliziert werden konnten, von mehreren Stunden auf. Für die Applikation wurden sie durch Zugabe von Butylacetat auf eine Spritzviskosität von 25 bis 30 Sekunden im DIN4-Becher eingestellt.

30

Beispiele 10 bis 13 und Vergleichsversuch V2**Die Herstellung der schwarzen Mehrschichtlackierungen 1 bis 4 der Beispiele 10 bis 13 und der Mehrschichtlackierung V1 des Vergleichsversuchs V2**

35

Für die Herstellung der Mehrschichtlackierung 1 des Beispiels 10 wurde der Klarlack 1 des Beispiels 6 verwendet.

Für die Herstellung der Mehrschichtlackierung 2 des Beispiels 11 wurde der Klarlacke 2 des Beispiels 7 verwendet.

- 5 Für die Herstellung der Mehrschichtlackierung 3 des Beispiels 12 wurde der Klarlack 3 des Beispiels 8 verwendet.

Für die Herstellung der Mehrschichtlackierungen 4 des Beispiels 13 wurde der Klarlack 4 des Beispiels 9 verwendet.

10

Für die Herstellung der Mehrschichtlackierung V1 des Vergleichsversuchs V2 wurde der Klarlack V1 des Vergleichsversuchs V1 verwendet.

- 15 Es wurden schwarze Mehrschichtlackierungen hergestellt, weil an ihnen Verlauf, Appearance und Kratzfestigkeit besonders gut beurteilt werden konnten. Sie wurden nach der folgenden allgemeinen Versuchsvorschrift hergestellt.

- 20 Auf mit einer Elektrotauchlackierung, einer Füllerlackierung und einer gehärteten schwarzen Basislackierung beschichtete phosphatierte Stahlbleche wurden die Klarlacke jeweils in zwei Spritzgängen mit 4 Minuten Zwischenablüßzeit gleichmäßig appliziert, so dass eine Trockenfilmschichtdicke von 50 µm resultierte. Die resultierenden Klarlackschichten wurden während 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet und während 45 Minuten bei 60°C in einem Umluftofen getrocknet.

- 25 Verlauf und optischer Gesamteindruck (Appearance) wurden visuell beurteilt.

Der Glanz (20°) wurde nach nach DIN 67530 gemessen.

- 30 Die Nasskratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Waschbürstentests nach 10 Zyklen ermittelt. Es wurden der Restglanz (%) nach der Belastung und nach dem Reflow (2 Stunden/60°C) bestimmt.

- 35 Die Trockenkratzfestigkeit wurde mit dem Rotahub-Test und mit dem Crockmeter (9 µm-Papier) ermittelt. Dabei wurde jeweils der Restglanz (%) nach der Belastung ohne Reflow gemessen.

Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 3.

Tabelle 3: Verlauf, Appearance und Kratzfestigkeit der schwarzen Mehrschichtlackierungen 1 bis 4 der Beispiele 10 bis 13 und der Mehrschichtlackierung V1 des Vergleichsversuchs V2

5

Beispiel oder Vergleich/ Lackierung	Verlauf	Appearance	Kratzfestigkeit (Restglanz %):		
			Washbürstentest (Belastung/Reflow)	Rotahub	Crockmeter
10/1	sehr gut	glänzend	75/87	92	41
15 11/2	sehr gut	glänzend	77/88	93	52
12/3	sehr gut	glänzend	74/86	88	45
13/4	sehr gut	sehr brillant	82/91	82	35
20 V2/V1	gut	glänzend	76/89	84	35

20

Die Ergebnisse der Tabelle 3 untermauerten, dass die Polyole (A) nicht nur die Trockenkratzfestigkeit der Klarlackierungen signifikant verbesserten, sondern auch deren Verlauf und Appearance.

25

30

35

Patentansprüche

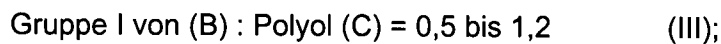
1. Polyole (A) auf der Basis von modifizierten Aminoplastharzen, herstellbar durch die Umsetzung von mindestens einem Aminoplastharz (B) mit mindestens drei
5 acetalisierten oder veretherten N-Methylolgruppen der allgemeinen Formel I:



worin die Variable R ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6
10 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bezeichnet und die Variable R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet; mit mindestens einem Polyol (C) der allgemeinen Formel II:



worin der Index n für eine Zahl von 2 bis 6 und die Variable R² für einen zweibindigen bis sechsbindigen organischen Rest stehen; in einem Äquivalentverhältnis III:



unter Abspaltung von mindestens 50 Mol% eines Monoalkohols (D) der allgemeinen
20 Formel Ia:



worin die Variable R¹ die vorstehend angegebene Bedeutung hat; aus dem
25 Aminoplastharz (B).

2. Polyole (A) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoplastharz (B)
30 aus der Gruppe, bestehend aus Melamin-, Guanamin-, Harnstoff- und Glykourilharzen sowie Amiden und Verbindungen mit mindestens zwei Carbamatgruppen, ausgewählt ist.
3. Polyole (A) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoplastharz (B)
35 ein Melaminharz ist.

4. Polyole (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Variable R der allgemeinen Formel I für ein Wasserstoffatom steht.
5. Polyole (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylgruppe R¹ der allgemeinen Formeln I und Ia 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist.
6. Polyole (A) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylgruppe R¹ der allgemeinen Formeln I und Ia aus der Gruppe, bestehend aus Methyl, Butyl und Isobutyl, ausgewählt ist.
7. Polyole (A) nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Monoalkohol (D) der allgemeinen Formel Ia aus der Gruppe, bestehend aus Methanol, n-Butanol und Isobutanol, ausgewählt ist.
8. Polyole (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n der allgemeinen Formel II eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist.
9. Polyole (A) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n der allgemeinen Formeln I und Ia = 2 oder 3.
10. Polyole (A) nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Rest R² der allgemeinen Formel II zweibindig oder dreibindig ist.
11. Polyole (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Äquivalentverhältnis III = 0,6 bis 1,1.
12. Polyole (A) nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Äquivalentverhältnis III = 1.
13. Polyole (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 60 Mol% des Monoalkohols (D) abgespalten sind.
14. Polyole (A) nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Monoalkohol (D) aus den Polyolen (A) entfernt ist.
15. Verfahren zur Herstellung von Polyolen (A) auf der Basis von modifizierten Aminoplastharzen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet,

dass man mindestens ein Aminoplastharz (B) mit mindestens drei acetalisierten oder veretherten N-Methylolgruppen der allgemeinen Formel I:



5

worin die Variable R ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bezeichnet und die Variable R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezeichnet; mit mindestens einem Polyol (C) der allgemeinen Formel II:

10



worin der Index n für eine Zahl von 2 bis 6 und die Variable R² für einen zweibindigen bis sechsbindigen organischen Rest stehen; in einem Äquivalentverhältnis III:

15

Gruppe I von (B) : Polyol (C) = 0,6 bis 1,2 (III);

unter Abspaltung von mindestens 50 Mol% eines Monoalkohols (D) der allgemeinen Formel Ia:

20



worin die Variable R¹ die vorstehend angegebene Bedeutung hat; aus dem Aminoplastharz (B) umgesetzt.

25

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoplastharz (B) mit dem Polyol (C) bei 80 bis 150°C umgesetzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Monoalkohol (D) während der Umsetzung des Aminoplastharzes (B) mit dem Polyol (C) kontinuierlich entfernt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Aminoplastharzes (B) mit dem Polyol (C) in der Gegenwart eines Katalysators (E) durchgeführt wird.

35

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass ein Säurekatalysator (E) verwendet wird.
20. Verwendung der Polyole (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 und der nach dem
5 Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 19 hergestellten Polyole (A) als thermisch härtbare Materialien oder zur Herstellung thermisch härtbarer Materialien.
21. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die thermisch härtbaren Materialien zusätzlich physikalisch, oxidativ und/oder mit aktinischer
10 Strahlung härtbar sind.
22. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die thermisch härtbaren Materialien der Herstellung duroplastischer Materialien dienen.
- 15 23. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die thermisch härtbaren Materialien Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen und Vorstufen für Formteile und Folien sind.
24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die
20 Beschichtungsstoffe Elektrottauchlacke, Primer, Füller, Grundierungen, Basislacke, Unidecklacke und Klarlacke sind.
25. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe Klarlacke sind.
- 25 26. Verwendung nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die duroplastischen Materialien Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien sind.
- 30 27. Verwendung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen Elektrottauchlackierungen, Primerlackierungen, Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen, Unidecklackierungen und Klarlackierungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten sind.
- 35 28. Verwendung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen Klarlackierungen sind.

29. Verwendung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen Klarlackierungen von farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen sind.
- 5 30. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen durch Nass-in-nass-Verfahren hergestellt werden.
- 10 31. Verwendung nach einem der Ansprüche 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die grundierten und ungrundierten Substraten Automobilkarosserien und Teile hiervon sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/001141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G12/44 C09D161/32

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 C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 528 344 A1 (CHANG WEN-HSUAN [US]) 9 July 1985 (1985-07-09) column 1, line 55 - column 11, line 27; claims; examples	1-31
X	DE 24 17 915 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD [JP]; NIPPON PELNOX CORP [JP]) 17 October 1974 (1974-10-17) page 2, paragraph 2 - page 14, paragraph 3; claims; examples	1-31
X	EP 0 199 605 A2 (DAINIPPON INK & CHEMICALS [JP]) 29 October 1986 (1986-10-29) page 4, line 23 - page 9, line 10; claims; examples	1-31
	----- -/--	

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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2007

Date of mailing of the international search report

04/04/2007

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Otegui Rebollo, Juan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/EP2007/001141

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 163 369 A (REICHHOLD ALBERT CHEMIE AG [DE]) 4 September 1969 (1969-09-04) page 1, line 11 - page 2, line 7; claims; examples -----	1-31
X	EP 0 135 741 A2 (DAINIPPON INK & CHEMICALS [JP]) 3 April 1985 (1985-04-03) page 2, line 20 - page 11, line 30; claims; examples -----	1-31
X	US 2 976 261 A1 (KUNO WAGNER ET AL) 21 March 1961 (1961-03-21) column 2, line 12 - column 5, line 15; claims; examples -----	1-31
E	WO 2007/028792 A (AKZO NOBEL COATINGS INTERNAT B [NL]; YAHKIND ALEXANDER LEO [US]; QIU X) 15 March 2007 (2007-03-15) page 5, line 3 - page 19, line 21; claims; examples -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/001141

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4528344	A1	NONE	
DE 2417915	A1	17-10-1974 JP 49132117 A US 3966665 A	18-12-1974 29-06-1976
EP 0199605	A2	29-10-1986 DE 3689913 D1 DE 3689913 T2 JP 61246273 A US RE33853 E US 4710230 A	21-07-1994 22-09-1994 01-11-1986 24-03-1992 01-12-1987
GB 1163369	A	04-09-1969 FR 1541164 A	04-10-1968
EP 0135741	A2	03-04-1985 DE 3478812 D1 JP 1706385 C JP 3073593 B JP 60035060 A US 4533716 A	03-08-1989 27-10-1992 22-11-1991 22-02-1985 06-08-1985
US 2976261	A1	NONE	
WO 2007028792	A	15-03-2007 NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/001141

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G12/44 C09D161/32

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C09D C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 528 344 A1 (CHANG WEN-HSUAN [US]) 9. Juli 1985 (1985-07-09) Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 11, Zeile 27; Ansprüche; Beispiele -----	1-31
X	DE 24 17 915 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD [JP]; NIPPON PELNOX CORP [JP]) 17. Oktober 1974 (1974-10-17) Seite 2, Absatz 2 - Seite 14, Absatz 3; Ansprüche; Beispiele -----	1-31
X	EP 0 199 605 A2 (DAINIPPON INK & CHEMICALS [JP]) 29. Oktober 1986 (1986-10-29) Seite 4, Zeile 23 - Seite 9, Zeile 10; Ansprüche; Beispiele -----	1-31

-/--

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * 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 | <ul style="list-style-type: none"> *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 23. März 2007	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 04/04/2007
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 Otegui Rebollo, Juan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 163 369 A (REICHHOLD ALBERT CHEMIE AG [DE]) 4. September 1969 (1969-09-04) Seite 1, Zeile 11 - Seite 2, Zeile 7; Ansprüche; Beispiele -----	1-31
X	EP 0 135 741 A2 (DAINIPPON INK & CHEMICALS [JP]) 3. April 1985 (1985-04-03) Seite 2, Zeile 20 - Seite 11, Zeile 30; Ansprüche; Beispiele -----	1-31
X	US 2 976 261 A1 (KUNO WAGNER ET AL) 21. März 1961 (1961-03-21) Spalte 2, Zeile 12 - Spalte 5, Zeile 15; Ansprüche; Beispiele -----	1-31
E	WO 2007/028792 A (AKZO NOBEL COATINGS INTERNAT B [NL]; YAHKIND ALEXANDER LEO [US]; QIU X) 15. März 2007 (2007-03-15) Seite 5, Zeile 3 - Seite 19, Zeile 21; Ansprüche; Beispiele -----	1-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/001141

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4528344	A1	KEINE	
DE 2417915	A1	17-10-1974	JP 49132117 A US 3966665 A
EP 0199605	A2	29-10-1986	DE 3689913 D1 DE 3689913 T2 JP 61246273 A US RE33853 E US 4710230 A
GB 1163369	A	04-09-1969	FR 1541164 A
EP 0135741	A2	03-04-1985	DE 3478812 D1 JP 1706385 C JP 3073593 B JP 60035060 A US 4533716 A
US 2976261	A1	KEINE	
WO 2007028792	A	15-03-2007	KEINE