

(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
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/18468 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/28**,
18/62, 18/81, C09D 175/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09696

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2001 (22.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 42 152.0 26. August 2000 (26.08.2000) DE

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

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RÖCKRATH, Ulrike**
[DE/DE]; Vikarsbusch 8, 48308 Senden (DE). **CON-
RING, Uwe** [DE/DE]; Daldruper Str. 47, 48249 Dülmen
3 (DE). **BAUMGART, Hubert** [DE/DE]; Am Dornbusch
44a, 48163 Münster (DE). **HEID, Ingrid** [DE/DE]; Mari-
enthalstr. 34, 48149 Münster (DE).

(74) Anwalt: **FITZNER, Uwe**; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratin-
gen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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: THIXOTROPIC AGENT THAT CAN BE ACTIVATED USING ACTINIC RADIATION, A METHOD FOR ITS PRO-
DUCTION AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MIT AKTINISCHER STRALUNG AKTIVIERBARES THIXOTROPIERUNGSMITTEL, VERFAHREN
ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a novel thixotropic agent containing urea crystals. Said agent comprises at least one com-
pound that has at least one functional group with at least one bond that can be activated by actinic radiation. The invention also relates
to a novel method for producing a thixotropic agent containing urea crystals, by reacting at least one primary and/or secondary amine
and/or water with at least one polyisocyanate in a liquid organic medium, whereby the liquid organic medium contains at least one
compound that has, or consists of at least one functional group with at least one bond that can be activated by actinic radiation. The
invention further relates to the use of the thixotropic agent for producing coating materials, adhesives and sealants that can be cured
thermally and by actinic radiation.

(57) Zusammenfassung: Ein neues, Harnstoffkristalle enthaltendes Thixotropierungsmittel, enthaltend mindestens eine Verbind-
ung, die mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweist; ein
neues Verfahren zur Herstellung eines Harnstoffkristalle enthaltenden Thixotropierungsmittels durch Umsetzung mindestens eines
primären und/oder sekundären Amins und/oder Wasser mit mindestens einem Polyisocyanat in einem flüssigen organischen Medium,
wobei das flüssige organische Medium mindestens eine Verbindung enthält, die mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens
einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweist, oder hieraus besteht; sowie die Verwendung des Thixotropierungs-
mittels für die Herstellung thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Beschichtungstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.



WO 02/18468 A1

Mit aktinischer Strahlung aktivierbares Thixotropierungsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Harnstoffkristalle enthaltendes
5 Thixotropierungsmittel, das mit aktinischer Strahlung aktivierbar ist. Außerdem
betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von
Harnstoffkristallen enthaltenden Thixotropierungsmitteln. Des weiteren betrifft
die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen, Harnstoffkristalle
enthaltenden Thixotropierungsmittels für die Herstellung von thermisch und mit
10 aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und
Dichtungsmassen. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung neue, thermisch
und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und
Dichtungsmassen, die das neue, Harnstoffkristallen enthaltende
Thixotropierungsmittel enthalten. Darüber hinaus betrifft die vorliegende
15 Erfindung die Verwendung der neuen, thermisch und mit aktinischer Strahlung
härtbaren Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die
Herstellung von neuen Beschichtungen, Klebsschichten und Dichtungen.

Beschichtungsstoffe müssen nach ihrer Applikation eine sehr gute Standsicherheit
20 aufweisen, damit sie einerseits die Herstellung vergleichsweise dicker
Lackschichten und Lackierungen ermöglichen, ohne daß es hierbei zu der äußerst
störenden „Läuferbildung“ insbesondere an senkrecht stehenden Substraten
kommt. Andererseits darf die Viskosität der Beschichtungsstoffe nicht so hoch
sein, daß bei der Applikation Probleme auftreten und kein guter Verlauf der
25 applizierten Lackschichten mehr möglich ist.

Diese Probleme treten verstärkt bei Beschichtungsstoffen, insbesondere
Klarlacken, mit hohem Festkörpergehalt auf. Die Verwendung von
Beschichtungsstoffen mit hohem Festkörpergehalt ist indes aus ökologischen
30 Gründen vorteilhaft, weil sie bei der Applikation und der Härtung weniger leicht
flüchtige organische Materialien emittieren. Gleichzeitig müssen auch diese

Beschichtungsstoffe Lackierungen, insbesondere Klarlackierungen, liefern, die hinsichtlich des Glanzes, der Transparenz und Klarheit, der Kratzfestigkeit, der Witterungsbeständigkeit und der Vergilbungsbeständigkeit allen Ansprüchen des Marktes genügen.

5

Vergleichbare Probleme treten auch bei Klebstoffen und Dichtungsmassen auf.

Das rheologische Verhalten von Beschichtungsstoffen kann mit Hilfe von Harnstoffkristalle enthaltenden Thixotropierungsmitteln positiv beeinflußt werden.

10 Diese Thixotropierungsmittel werden bekanntermaßen aus Polyisocyanaten und Aminen in der Gegenwart von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln in situ hergestellt. Dies ist deshalb möglich, weil die Hydroxylgruppen langsamer mit den Isocyanatgruppen reagieren als die Aminogruppen. Beispielfhaft wird hierzu auf die Patentschriften DE 23 60 019 B 2, DE 23 59 9123 B 1, DE 23 59 129 B 1, DE
15 198 11 471 A 1, DE 27 51 761 C 2, EP 0 192 304 B 1 oder WO 94/22968 verwiesen. Vergleichbare Thixotropierungsmittel und Verfahren zu ihrer Herstellung werden in den nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen DE 199 24 170.8, 199 24 172.4 oder 199 24 171.6 beschrieben.

20 Nachteilig für diese Thixotropierungsmittel und die Verfahren zu ihrer Herstellung ist, daß sie im wesentlichen nur für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet werden können, die dieselben Bindemittel enthalten, wie sie für die Herstellung der Thixotropierungsmittel angewandt wurden.

25

Es besteht daher ein Bedarf an Harnstoffkristallen enthaltenden Thixotropierungsmitteln, die nicht in situ in der Gegenwart hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel hergestellt werden müssen, sondern separat hergestellt und den unterschiedlichsten Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und
30 Dichtungsmassen, insbesondere aber Beschichtungsstoffen, zugesetzt werden können. Die betreffenden Beschichtungsstoffe sollen sehr gute

Applikationseigenschaften, eine sehr gute Standfestigkeit und einen sehr guten Verlauf aufweisen und Lackierungen, insbesondere Klarlackierungen, liefern, die hinsichtlich des Glanzes, der Transparenz und Klarheit, der Kratzfestigkeit, der Witterungsbeständigkeit und der Vergilbungsbeständigkeit allen Ansprüchen des Marktes genügen. Dies gilt mutatis mutandis auch für die Klebstoffe und Dichtungsmassen.

Die bisher bekannten Harnstoffkristalle enthaltenden Thixotropierungsmittel werden vor allem für thermisch härtbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendet. Sollen die bekannten thermisch härtbaren Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen auch noch mit aktinischer Strahlung härtbar sein, müssen ihnen Bestandteile wie Bindemittel oder Reaktiverdünner zugesetzt werden, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen enthalten. Diese zusätzlichen Bestandteile können aber das rheologische Verhalten der betreffenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen unvorhersehbarer Weise nachteilig beeinflussen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues, Harnstoffkristalle enthaltendes Thixotropierungsmittel zu finden, das mit aktinischer Strahlung aktivierbar ist und nicht in situ in der Gegenwart der Bindemittel von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen hergestellt werden muß, sondern das separat hergestellt und bei Bedarf verwendet werden kann. Das neue, Harnstoffkristalle enthaltende, mit aktinischer Strahlung härtbare Thixotropierungsmittel soll der Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen dienen, die thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet werden können. Dabei sollen die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen ein ausgezeichnetes rheologisches Verhalten, sehr gute Applikationseigenschaften, eine sehr gute Standfestigkeit und einen sehr guten Verlauf aufweisen und Lackierungen, insbesondere Klarlackierungen, liefern, die hinsichtlich des Glanzes, der Transparenz und Klarheit, der Kratzfestigkeit, der Witterungsbeständigkeit und der Vergilbungsbeständigkeit allen Ansprüchen des

Marktes genügen. Dies gilt mutatis mutandis auch für die Klebstoffe und Dichtungsmassen.

Demgemäß wurde das neue, Harnstoffkristalle enthaltende Thixotropierungsmittel
5 gefunden, das mindestens eine Verbindung enthält, die mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweist.

Im folgenden wird das neue, Harnstoffkristalle enthaltende Thixotropierungsmittel
10 als "erfindungsgemäßes Thixotropierungsmittel" bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung eines Thixotropierungsmittels gefunden, bei dem man mindestens ein primäres und/oder sekundäres Amin und/oder Wasser mit mindestens einem Polyisocyanat in einem
15 flüssigen organischen Medium umsetzt, das mindestens eine Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweist, enthält oder hieraus besteht.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung eines
20 Thixotropierungsmittels als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

Außerdem wurden die neuen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen gefunden, die mindestens ein erfindungsgemäßes Thixotropierungsmittel und/oder mindestens ein nach dem
25 erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Thixotropierungsmittel enthalten.

Im folgenden werden die neuen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen als "erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen" bezeichnet.

30

Des weiteren wurden die neuen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen

gefunden, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen durch thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung herstellbar sind und im folgenden als erfindungsgemäße Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen bezeichnet werden.

5

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände ergeben sich aus der Beschreibung.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittels gelöst werden konnte, da bisher die Thixotropierungsmittel immer in dem Bindemittel bzw. der Bindemittellösung der jeweiligen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen hergestellt werden mußten. Noch mehr überraschte, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittels in einfacher Weise die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen hergestellt werden können, die ein vorzügliches anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil aufweisen, ohne daß das rheologische Verhalten negativ beeinflusst wird.

20 Das erfindungsgemäße Thixotropierungsmittel enthält mindestens eine Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweist. Vorzugsweise ist die Verbindung flüssig.

25 Unter aktinischer Strahlung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung elektromagnetische Strahlung oder Korpuskularstrahlung verstanden. Als elektromagnetische Strahlung wird vorzugsweise nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung und/oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und als Korpuskularstrahlung wird vorzugsweise Elektronenstrahlung verwendet

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach
5 radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, insbesondere in der Form von Epoxidgruppen, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen.

10

Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

15

Besonders gut geeignete Doppelbindungen sind beispielsweise in (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder
20 Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen enthalten, die zusammenfassend als aktivierbare funktionelle Gruppen bezeichnet werden.

Vorteilhafte Verbindungen enthalten im statistischen Mittel mindestens zwei,
25 bevorzugt mindestens drei, besonders bevorzugt mindestens vier, ganz besonders bevorzugt vier bis sechs und insbesondere fünf funktionelle Gruppen pro Molekül. Die aktivierbaren funktionellen Gruppen können dabei dieselbe Struktur oder mindestens zwei unterschiedliche Strukturen aufweisen. Vorzugsweise werden eine Struktur oder zwei unterschiedliche Strukturen verwendet.

30

- Vorzugsweise enthalten die aktivierbaren funktionellen Gruppen mindestens eine Doppelbindung. Demnach enthält eine aktivierbare funktionelle Gruppe eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein.
- 5 Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der aktivierbaren funktionellen Gruppe vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung(en) zu verwenden.
- 10 Werden unterschiedliche aktivierbare funktionelle Gruppen verwendet, sind die Kombinationen von (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, mit Vinylgruppen und/oder Allylgruppen oder von Vinylgruppen und Allylgruppen von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.
- 15 Wird nur eine Art von aktivierbaren funktionellen Gruppen verwendet, werden vorzugsweise (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, Vinylgruppen oder Allylgruppen verwendet.

Beispiele geeigneter Verbindungen mit mindestens einer aktivierbaren funktionellen Gruppe sind aus Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Reaktiverdünner«, Seiten 491 und 492, bekannt.

Das Beispiel einer geeigneten Verbindung mit fünf aktivierbaren funktionellen Gruppen ist Dipentaerythritpentaacrylat. Es ist eine handelsübliche Verbindung, die unter der Marke Sartomer® 399 von der Firma Cray Valley, Frankreich, vertrieben wird.

Die vorstehend beschriebenen Verbindungen mit mindestens einer aktivierbaren funktionellen Gruppen können, sofern sie flüssig sind, als organisches Medium bei der Herstellung der Harnstoffkristalle dienen. Vorzugsweise werden ihnen

mindestens ein inertes organisches Lösemittel zugesetzt. Die Eigenschaft "inert" bedeutet, daß das organische Lösemittel nicht mit den Ausgangsverbindungen der Harnstoffkristalle reagiert. Beispiele geeigneter inerter organischer Lösemittel sind vergleichsweise hochsiedende Lösemittel, die unter den Marken Decalin®,
5 Shellsol®, Solvesso®, Kristallöl®, Tetralin®, Isopar® oder Texanol® vertrieben werden. Das Gewichtsverhältnis von Verbindungen mit mindestens einer aktivierbaren funktionellen Gruppe und inertem organischem Lösemittel kann sehr breit variieren. Vorzugsweise wird von dem inerten organischen Lösemittel nur so viel angewandt, daß das resultierende organische Medium flüssig ist.

10

Die in dem erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittel enthaltenen Harnstoffkristalle sind vorzugsweise nadelförmig und zum Teil oder insgesamt helixartig verdreht. Vorzugsweise weisen Sie eine Teilchengrößenverteilung (TGV) zwischen 0,1 und 6,0 µm auf. Dabei sind 80% der Harnstoffkristalle < 2
15 µm.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittels an den Harnstoffkristallen kann breit variieren und richtet sich insbesondere nach dem rheologischen Verhalten, das die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe,
20 Klebstoffe und Dichtungsmassen haben sollen. Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Thixotropierungsmittel die Harnstoffkristalle in einer Menge von, bezogen auf das Thixotropierungsmittel, 0,1 bis 10, bevorzugt 0,2 bis 9, besonders bevorzugt 0,3 bis 8, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 7 und insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-%.

25

Das erfindungsgemäße Thixotropierungsmittel ist herstellbar, in dem man mindestens ein primäres und/oder sekundäres Amin und/oder Wasser mit mindestens einem Polyisocyanat in dem vorstehend beschriebenen organischen Medium umsetzt, wobei die Ausgangsprodukte vorzugsweise in solche Mengen
30 verwendet werden, daß der vorstehend beschriebene Gehalt an Harnstoffkristallen resultiert. Vorzugsweise werden diese Ausgangsprodukte in solchen Mengen

miteinander umgesetzt, daß das Äquivalentverhältnis zwischen isocyanatreaktiven Gruppen und Isocyanatgruppen zwischen 1,2 und 0,4, vorzugsweise zwischen 1,1 und 0,8 liegt.

- 5 Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Thixotropierungsmittel werden erhalten, wenn als Amine primäre und/oder sekundäre Amine, vorzugsweise primäre Amine und insbesondere primäre Monoamine als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden. Weitere Vorteile resultieren aus der Verwendung araliphatischer oder aliphatischer primärer Monoamine, insbesondere aliphatischer primärer
- 10 Monoamine mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen im Molekül. Beispiele geeigneter primärer Monoamine sind Benzylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, tert. -Butylamin, Pentylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, iso-Nonanamin, iso-Tridecylamin, n-Decylamin, Stearylamin oder Ethanolamin.

15

- Des weiteren sind primäre und sekundäre acyclische oder cyclische Amine einsetzbar, welche Ethergruppen enthalten. Es handelt sich hierbei beispielsweise um Morpholin oder um Stoffe der allgemeinen Formel $(CH_3-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b)_cNH_d$, wobei a eine ganze Zahl von 0 bis 10, b eine ganze Zahl von 1 bis
- 20 20, c 1 oder 2 ist und die Summe aus c und d stets 3 beträgt. Vorzugsweise sind a = 0, b = 3, c = 1 und d = 2 (= Methoxypropylamin).

Ergänzend wird auf Spalte 3, Seite 3, Zeilen 25 bis 47, der europäischen Patentschrift EP 0 192 304 B 1 verwiesen.

25

- Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Polyisocyanate sind Diisocyanate, wie Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat, omega,omega'-Dipropyl-äther-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Cyclohexyl-1,3-diisocyanat, Cyclohexyl-
- 30 1,2-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,5-Dimethyl-2,4-di(isocyanato-methyl)-benzol, 1,5-Di-methyl-2,4-di(isocyanatoethyl)-benzol,

1,3,5-Trimethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)-benzol, 1,3,5-Triethyl-2,4-
di(isocyanatomethyl)-benzol, Isophorondiisocyanat,
Dicyclohexyldimethylmethan-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-
Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

5

Es können auch Polyisocyanate auf der Basis der vorstehend beschriebenen
Diisocyanate verwendet werden. Die entsprechenden Polyisocyanate sind
Oligomere, die Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-,
Carbodiimid-, Harnstoff- und/oder Uretdiongruppen enthalten. Beispiele
10 geeigneter Herstellungsverfahren sind beispielsweise aus den Patentschriften und
Patentanmeldungen CA 2,163,591 A 1, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0
646 608 A 1, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A 1, DE 40 15 155 A 1, EP 0 303
150 A 1, EP 0 496 208 A 1, EP 0 524 500 A 1, EP 0 566 037 A 1, US 5,258,482
A, US 5,290,902 A, EP 0 649 806 A 1, DE 42 29 183 A 1 oder EP 0 531 820 A 1
15 bekannt.

Ganz besonders bevorzugt werden die Oligomeren von Hexamethylendiisocyanat
und von Isophorondiisocyanat verwendet.

20 Die vorstehend beschriebenen Oligomere haben vorteilhafterweise eine NCO-
Funktionalität von 2,0 - 5,0, vorzugsweise von 2,2 - 4,0, insbesondere von 2,5 -
3,8.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind

25

Ia) Isocyanate mit mindestens einer Diisocyanat-Struktureinheit, welche

- i) eine ungesättigte bzw. aromatische oder nicht aromatische
Ringstruktur mit 5 - 10 Ringatomen und
- 30 ii) zwei an die Ringstruktur gebundene Isocyanatgruppen aufweist,
wobei

- iii) im Falle einer nicht aromatischen Ringstruktur
- a) beide Isocyanatgruppen über lineares C₁-C₉-Alkyl und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl oder
- 5 b) eine Isocyanatgruppe direkt und die andere über lineares C₂-C₉-Alkyl und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl und
- iv) im Fall einer ungesättigten aromatischen Ringstruktur mindestens eine der beiden Isocyanatgruppen über lineares C₂-C₉-Alkyl und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl, welche beiden Reste keine
- 10 benzyllischen Wasserstoffatome aufweisen, mit der Ringstruktur verbunden ist oder sind;
- und/oder
- 15 Ib) zumindest ein Oligomer dieses Isocyanats Ia) mit 2 bis 10 Isocyanateinheiten, insbesondere ein Trimer;
- und/oder
- 20 Ic) mindestens ein partiell blockiertes Isocyanat Ia) und/oder mindestens ein partiell blockiertes Oligomer Ib).

Die Isocyanate Ia) können zwei oder mehr dieser Diisocyanat-Struktureinheiten

25 aufweisen, indes hat es sich bewährt, nur eine zu verwenden.

Bezüglich der Diisocyanat-Struktureinheit des Diisocyanats Ia) bestehen verschiedene Möglichkeiten der weiteren Ausbildung, die folgend beschrieben werden.

Hinsichtlich der Ringstruktur (i) ist es grundsätzlich möglich, daß es sich um Heteroringe handelt. Dann enthält die Ringstruktur (i) neben C-Atomen als Ringatome auch davon verschiedene Ringatome, wie beispielsweise N-Atome, O-Atome oder Si-Atome. Hierbei kann es sich um gesättigte oder ungesättigte bzw. 5 aromatische Heteroringe handeln. Beispiele geeigneter gesättigter Heteroringe sind die Silacyclopentan-, Silacyclohexan-, Oxolan-, Oxan-, Dioxan-, Morpholin-, Pyrrolidin-, Imidazolidin-, Pyrazolidin-, Piperidin- oder Chinuklidinringe. Beispiele geeigneter ungesättigter bzw. aromatischer Heteroringe sind Pyrrol-, Imidazol-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin- oder Triazinringe. 10 Bevorzugt ist es, wenn die Ringstruktur (i) als Ringatome ausschließlich C-Atome enthält.

Die Ringstruktur (i) kann einerseits brückenfrei sein. In dem Fall, daß die Ringstruktur (i) ein bicyclisches Terpen-Grundgerüst, Decalin, Adamantan oder 15 Chinuklidin ist, können jedoch Brücken enthalten sein. Beispiele geeigneter Terpen-Grundgerüste sind Caran-, Norcaran-, Pinan-, Camphan- oder Norbonan-Grundgerüste.

Die Wasserstoffatome einer Diisocyanat-Struktureinheit Ia), insbesondere der 20 Ringstruktur (i), können durch Gruppen oder Atome substituiert sein, welche weder mit Isocyanaten noch mit dem Amin und/dem Bindemittel reagieren. Beispiele geeigneter Gruppen sind Nitro-, Alkyl-, Cycloalkyl-, Perfluoralkyl-, Perfluorcycloalkyl- oder Arylgruppen. Beispiele geeigneter Atome sind Halogenatome, insbesondere Fluor.

25

Vorteilhafterweise besteht die Ringstruktur (i) aus 6 C-Atomen, insbesondere in Form von Cyclohexan oder Benzol.

Beispiele für geeignetes lineares C₁-C₉-Alkyl sind Methylen- oder Ethylen- sowie 30 Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa- oder Nonamethylenreste, insbesondere Methylenreste.

Die linearen C₂-C₁₀-Etheralkyle sind entweder über die Sauerstoffatome oder über die darin enthaltenen Alkandylreste mit der Ringstruktur verbunden. Vorzugsweise sind sie über die Sauerstoffatome hiermit verbunden. Die Indices 2
5 bis 10 bedeuten, daß 2 bis 10 C-Atome in den Etheralkylen enthalten sind.

Die Etheralkyle können nur 1 Sauerstoffatom enthalten. Es ist von Vorteil, wenn 2 bis 10, insbesondere 2 bis 5 Sauerstoffatome in der Kette vorhanden ist. Dann befinden sich 1 oder mehr, insbesondere aber 2, C-Atome zwischen 2
10 Sauerstoffatomen.

Beispiele geeigneter C₂-C₁₀-Etheralkyle sind

- (O-CH₂)_m-, worin m = 1 bis 10,
- 15 - (O-C₂H₄)_p-, worin p = 1 bis 5,
- (O-C₃H₆)_q-, worin q = 1 bis 3 oder
- (O-C₄H₈)_r-, worin r = 1 bis 2.

Wenn das Isocyanat Ia) zumindest eine Diisocyanat-Struktureinheit mit einer nicht
20 aromatischen Ringstruktur (i), insbesondere Cyclohexan, enthält, können beide Isocyanatgruppen über -CH₂-, vorzugsweise an die Positionen 1 und 3 des Ringstrukturs gebunden sein. Es ist aber auch eine Bindung an die Positionen 1,2 und 1,4 möglich. Die Diisocyanat-Struktureinheit bzw. das Isocyanat Ia) hat dann beispielsweise die Formel C₆H₁₀(-CH₂-NCO)₂.

25

Es ist aber auch möglich, daß eine der beiden Isocyanatgruppen unmittelbar an ein Ringatom einer nicht aromatischen Ringstruktur (i), insbesondere Cyclohexan, gebunden ist und daß die zweite Isocyanatgruppe über C₂-C₉-Alkyl, insbesondere C₃- Alkyl an eine weiteres Ringatom, vorzugsweise in 1,2-Konfiguration,

gebunden ist. Die Diisocyanat-Struktureinheit bzw. das Isocyanat Ia) hat dann beispielsweise die Formel $C_6H_{10}(-NCO)(-C_3H_6-NCO)$.

Wenn das Isocyanat Ia) zumindest eine Diisocyanat-Struktureinheit mit einer
5 ungesättigten oder aromatischen Ringstruktur (i), insbesondere Benzol, enthält,
können beide Isocyanatgruppen über C_2 - C_9 -Alkyl hiermit verbunden sein. Wichtig
ist, daß die Alkandylreste keine benzyllischen Wasserstoffatome enthalten,
sondern an deren Stelle Substituenten R^1 und R^2 tragen, welche weder mit
Isocyanaten noch mit dem Amin oder dem Bindemittel reagieren. Beispiele
10 geeigneter Substituenten R^1 und R^2 sind C_1 - C_{10} -Alkyl, Aryl- oder Halogen,
vorzugsweise $-CH_3$.

Beispiele geeigneter Alkandylgruppen sind demnach $-CR^1R^2-(CH_2)_n-$, worin $n =$
1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, und R^1 und $R^2 =$ die vorstehend angegebenen
15 Substituenten.

Die vorstehend beschriebenen Alkandylgruppen sind vorzugsweise an die
Positionen 1 und 3 des Benzolrings gebunden. Es ist indes auch in diesem Fall
eine Bindung an die Positionen 1,2 und 1,4 möglich. Die Diisocyanat-
20 Struktureinheit bzw. das erfindungsgemäß zu verwendende Isocyanat Ia) hat dann
beispielsweise die Formel $C_6H_4(-C(CH_3)_2-C_2H_4-NCO)_2$.

Die beiden Isocyanatgruppen können indes auch über die vorstehend
beschriebenen C_2 - C_{10} -Etheralkyle mit dem ungesättigten oder aromatischen
25 Ringstruktur, insbesondere Benzol, verbunden sein. Wichtig ist, daß die
Etheralkyle keine benzyllischen Wasserstoffatome tragen. Dies kann im Falle, daß
die Etheralkyle über C-Atome mit dem aromatischen Ringstruktur verknüpft sind,
dadurch erreicht werden, daß die benzyllischen C-Atome die vorstehend
beschriebenen Substituenten R^1 und R^2 tragen. Wenn die Etheralkyle über
30 Sauerstoffatome mit dem aromatischen Ringstruktur verknüpft sind, sind keine

benzyllischen Wasserstoffatome vorhanden, weswegen diese Variante bevorzugt wird.

Es ist auch hier möglich, daß eine der beiden Isocyanatgruppen unmittelbar an ein
5 Ringatom einer ungesättigten oder aromatischen Ringstruktur (i), vorzugsweise
eines Benzolrings, gebunden ist und daß die zweite Isocyanatgruppe
beispielsweise über C₃-C₉-Alkyl, welches keine benzyllischen Wasserstoffatome
aufweist, an eine weiteres Ringatom, vorzugsweise in 1,2-Konfiguration,
gebunden ist. Die Diisocyanat-Struktureinheit bzw. das erfindungsgemäß zu
10 verwendende Isocyanat Ia) hat dann beispielweise die Formel C₆H₄(-NCO)(-
C(CH₃)₂-(CH₂)₂-NCO).

Anstelle des Isocyanats Ia) oder zusätzlich zu diesem kann mindestens ein
Oligomer Ib) verwendet werden. Das Oligomer Ib) wird hergestellt aus dem
15 Isocyanat Ia), wobei vorteilhafterweise 2 bis 10 Monomereinheiten umgesetzt
werden und wobei die Trimerisierung besonders bevorzugt wird. Die
Oligomerisierung und Trimerisierung kann mit Hilfe üblicher und bekannter
geeigneter Katalysatoren zur Bildung von Uretdion-, Biuret-, Isocyanurat-,
Iminooxadiazindion-, Harnstoff und/oder Allophanatgruppen führen. Eine
20 Oligomerisierung ist aber auch möglich durch Umsetzung mit niedermolekularen
Polyolen wie Trimethylolpropan oder Homotrimethylolpropan, Glycerin,
Neopentylglykol, Dimethylolcyclohexan, Ethylenglykol, Diethylenglykol,
Propylenglykol, 2-Methyl-2-propylpropandiol-1,3, 2-Ethyl-2-butylpropandiol-1,
3,2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5 und 2,2,5-Trimethylhexan-diol-1,6, die, sofern
25 erforderlich, ggf. partiell ethoxyliert und/oder propoxyliert oder anderweitig
hydrophiliert sind.

Zusätzlich zu den Diisocyanaten und/oder ihren Oligomeren und/oder den
Isocyanaten Ia) und/oder ihren Oligomeren Ib) können mindestens ein partiell
30 blockiertes Diisocyanat und/oder sein partiell blockiertes Oligomer und/oder
mindestens ein partiell blockiertes Isocyanat Ia) und/oder sein partiell blockiertes

Oligomer Ib) (= Isocyanat Ic)) verwendet werden. Des weiteren können anstelle der Diisocyanate und/oder ihrer Oligomeren und/oder der Isocyanate Ia) und/oder ihrer Oligomeren Ib) mindestens ein partiell blockiertes Oligomer und/oder mindestens ein partiell blockiertes Oligomer Ib) (= Isocyanat Ic)) verwendet
5 werden.

Ergänzend wird auf Seite 3, Zeilen 10 bis 51, der deutschen Patentschrift DE 198 11 471 A 1 oder auf Seite 8, Zeilen 4 bis 23, der internationalen Patentanmeldung WO 94/22968 verwiesen.

10

Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US 4,444,954 A bekannten Blockierungsmittel wie i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-t-Butyl-4-hydroxy-toluol; ii) Lactame, wie
15 Caprolactam, Valerolactam, Butyrolactam oder Propiolactam; iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Ethylacetoacetat, Methylacetoacetat oder Acetylaceton; iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylen- glykolmonomethylether,
20 Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethyl-ether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin,
25 Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol oder Acetocyanhydrin; v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol; vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid; vii) Imide wie
30 Succinimid, Phthalimid oder Maleimid; viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Cabazol, Anilin, Naphthylamin,

Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin; ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol, x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff; xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon; xii) Imine wie Ethylenimin, 5 xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime; xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit; xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat oder xvi) substituierte Pyrazole, 10 Imidazole oder Triazole.

Die vorstehend beschriebenen Oligomere Ib) haben vorteilhafterweise ebenfalls eine NCO-Funktionalität von 2,0 - 5,0, vorzugsweise von 2,2 - 4,0, insbesondere von 2,5 - 3,8.

15

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittels kann noch mindestens einer der nachstehend beschriebenen Bestandteile der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zugegen sein, insbesondere mindestens ein Bindemittel (vgl. Römpp Lexikon 20 Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Bindemittel«, Seiten 73 und 74), mindestens einer der thermisch härtbaren, hydroxylgruppenhaltigen Reaktivverdünner wie sie in den Patentanmeldungen DE 198 09 643 A 1, DE 198 40 605 A 1 oder DE 198 05 421 A 1 beschrieben werden und/oder mindestens ein in der deutschen Patentschrift DE 198 11 471 A 1, Seite 25 3, Zeile 52, bis Seite 5, Zeile 4, beschriebenes Polyol.

Des weiteren kann das erfindungsgemäße Thixotropierungsmittel mindestens eine Kieselsäure enthalten. Hydrophile und hydrophobe Kieselsäuren sind käuflich erwerblich beispielsweise unter dem Handelsnamen Aerosil® und unter den 30 Produktbezeichnungen 200, R972, R974, R805 und R812 von der Firma Degussa AG, Hanau.

Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße Thixotropierungsmittel noch mindestens ein Netzmittel enthalten. Beispiele geeigneter Netzmittel sind aus der Patentanmeldung EP 0 154 678 A1 bekannt oder werden unter den
5 Handelbezeichnungen Disperbyk® 161 von der Firma Byk, Borchigel® von der Firma Bayer AG und Tego Disperse® 710 von der Firma Tego Chemie Services vertrieben.

Das erfindungsgemäße Thixotropierungsmittel dient der Herstellung von
10 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, insbesondere lösemittelhaltigen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen. Hierbei zeigt sich der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittel, daß sie nämlich die Herstellung von erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen
15 gestatten, die einen besonders hohen Festkörpergehalt mit dem entsprechend geringen Gehalt an leicht flüchtigen organischen Bestandteilen aufweisen und sich dabei noch immer sehr gut applizieren lassen. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt, bezogen auf den jeweiligen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff oder Klebstoff oder die jeweilige Dichtungsmasse, bei
20 mindestens 35, bevorzugt mindestens 40, besonders bevorzugt mindestens 45, ganz besonders bevorzugt 50 und insbesondere mindestens 55 Gew.-%.

Methodisch gesehen bietet die Herstellung des erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittels keine Besonderheiten, sondern erfolgt kontinuierlich oder
25 diskontinuierlich in üblichen und bekannten Vorrichtungen wie Rührkessel, Ultraturrax oder In-line-Dissolver in einem vergleichsweise hohen Scherfeld. Vorzugsweise werden hierbei die Amine in dem organischen Medium vorgelegt und die Polyisocyanate zudosiert.

30 Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen an den erfindungsgemäßen Thixotropierungsmitteln kann sehr

breit variieren. Nach unten ist er lediglich dadurch begrenzt, daß das erfindungsgemäße Thixotropierungsmittel in einer solchen Menge zugegeben werden muß, daß sich seine vorteilhaften technischen Effekte noch in dem gewünschten und erforderlichen Ausmaß einstellen. Nach oben ist er dadurch
5 begrenzt, daß die Viskosität der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen nicht so hoch werden darf, daß eine problemlose Applikation und ein sehr guter Verlauf nicht mehr länger gewährleistet sind. Das erfindungsgemäße Thixotropierungsmittel wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 23 Gew.-%, insbesondere 0,6 bis 20 Gew.-%,
10 %, jeweils bezogen auf den gesamten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff oder Klebstoff oder die gesamte erfindungsgemäße Dichtungsmasse, eingesetzt.

Ganz besondere Vorteile resultieren bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittels zur Herstellung der erfindungsgemäßen
15 Beschichtungsstoffe, insbesondere der erfindungsgemäßen pigmentierten Unidecklacke oder Basislacke oder der erfindungsgemäßen unpigmentierten Klarlacke. Die vorteilhafte technische Wirkung der erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittel werden deshalb beispielhaft anhand der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe untermauert.

20

Die nachstehend beschriebenen Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs können auch in den erfindungsgemäßen Klebstoffen und Dichtungsmassen enthalten sein. Ebenso können die Verfahren zu seiner Applikation und seine Härtung auch auf die erfindungsgemäßen Klebstoffe und
25 Dichtungsmassen übertragen werden.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Dies wird von der Fachwelt auch als „Dual Cure“ bezeichnet. Dabei ist er thermisch selbstvernetzend oder fremdvernetzend.

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „selbstvernetzend“ die Eigenschaft eines Bindemittels mit "sich selbst" Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, daß in den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthaltend sind, die
5 für eine Vernetzung notwendig sind, oder reaktive funktionelle Gruppen, die „mit sich selbst“ reagieren. Als fremdvernetzend werden dagegen solche Beschichtungsstoffe bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und
10 Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist ein Einkomponentensystem.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Einkomponentensystem ein thermisch und mit aktinischer Strahlung härtender Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem das Bindemittel und das Vernetzungsmittel nebeneinander, d.h. in einer Komponente, vorliegen. Voraussetzung hierfür ist, daß die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlen mit
20 aktinischer Strahlung miteinander vernetzen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Zwei- oder Mehrkomponentensystemen Beschichtungsstoffe verstanden, deren Vernetzungsmittel aufgrund seiner hohen Reaktivität bis zur Applikation getrennt von übrigen Bestandteilen der Beschichtungsstoffe aufbewahrt werden muß.

30 Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der

Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R' und R'' stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen
 5 oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen

10

Selbstvernetzendes Bindemittel

oder

Bindemittel und Vernetzungsmittel

15

oder

Vernetzungsmittel und Bindemittel

20

-SH

-C(O)-OH

-NH₂

-C(O)-O-C(O)-

-OH

-NCO

25

-O-(CO)-NH-(CO)-NH₂

-NH-C(O)-OR

-O-(CO)-NH₂

-CH₂-OH

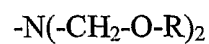
>NH

-CH₂-O-R

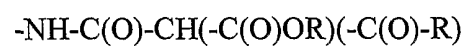
30

-NH-CH₂-O-R

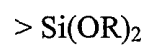
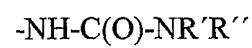
22



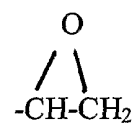
5



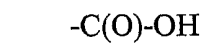
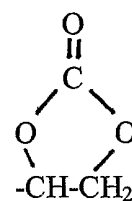
10



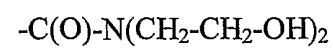
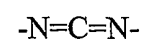
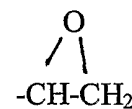
15



20



25



30

- Die Auswahl der jeweiligen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Herstellung, der Lagerung und der Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine unerwünschten
- 5 Reaktionen, insbesondere keine vorzeitige Vernetzung, eingehen und/oder gegebenenfalls die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.
- 10 Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Einkomponentensystemen Vernetzungstemperaturen von 100 bis 180°C angewandt. Es werden daher vorzugsweise Bindemittel (A) mit Thio-, Hydroxyl-, N-Methylolamino- N-Alkoxymethylamino-, Imino-, Carbamat-, Allophanat- und/oder Carboxylgruppen, bevorzugt Hydroxylgruppen, einerseits und vorzugsweise
- 15 Vernetzungsmittel (D) mit Anhydrid-, Carboxyl-, Epoxy-, blockierten Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Carbonat-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, bevorzugt blockierte Isocyanat-, Urethan- oder Alkoxymethylaminogruppen, andererseits angewandt.
- 20 Im Falle selbstvernetzender erfindungsgemäßer Beschichtungsstoffe enthalten die Bindemittel (A) insbesondere Methylol-, Methylolether- und/oder N-Alkoxymethylaminogruppen.

Beispiele geeigneter Bindemittel sind thermisch härtbare, statistisch, alternierend

25 und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze

30 (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

Die genannten Bindemittel können darüber hinaus auch noch die vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthalten. Hierdurch werden die Bindemittel
5 thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar (Dual Cure).

Beispiele gut geeigneter Bindemittel sind hydroxylgruppenhaltige lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde,
10 Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe. Von diesen sind die Acrylatcopolymerisate und die Polyester von Vorteil und werden erfindungsgemäß bevorzugt verwendet. Beispiele ganz besonders bevorzugter
15 Acrylatcopolymerisate werden in der internationalen Patentanmeldung WO 94/22968, Seite 2, Zeile 26, bis Seite 7, Zeile 5, beschrieben.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Dual Cure-Bindemitteln können auch rein mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel wie (meth)acrylfunktionelle
20 (Meth)Acrylatcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate verwendet werden.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den Bindemittel kann
25 sehr breit variieren und richtet sich in erster Linie nach dem Verwendungszweck des jeweiligen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs. Vorzugsweise sind die Bindemittel in einer Menge von, bezogen auf den gesamten Festkörper des Beschichtungsstoffs, 5,0 bis 95, bevorzugt 10 bis 90, besonders bevorzugt 15 bis 85, ganz besonders bevorzugt 20 bis 80 und insbesondere 25 bis 75 Gew.-%
30 enthalten.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält mindestens ein Vernetzungsmittel. Sie enthalten die vorstehend beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen.

- 5 Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel, die insbesondere in Einkomponentensystemen verwendet werden sind, sind Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch
10 „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A 1 oder EP-B-0 245 700 A 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science
15 and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden, Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A 1 beschrieben werden, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B 1, DE 27 49 576 B 1, US
20 4,091,048 A 1 oder US 3,781,379 A 1 beschrieben werden, blockierte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US 4,444,954 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 196 31 269 A 1 oder EP 0 004 571 A 1 beschrieben werden, und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)-triazine, wie sie in den Patentschriften US 4,939,213 A 1, US 5,084,541 A 1, US 5,288,865 A 1 oder EP
25 0 604 922 A 1 beschrieben werden. Beispiele geeigneter Blockierungsmittel und geeigneter Polyisocyanate sind die vorstehend beschriebenen.

- Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel, die insbesondere in Zwei- oder Mehrkomponentensystemen eingesetzt werden, sind die vorstehend beschriebenen
30 Polyisocyanate. Außerdem sind Polyisocyanate geeignet, die neben den freien Isocyanatgruppen mindestens eine der vorstehend beschriebenen aktivierbaren

funktionellen Gruppen aufweisen. Bekanntermaßen werden diese Dual Cure-Polyisocyanate durch die Umsetzung von Polyisocyanaten mit mindestens einer Verbindung, die mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe, insbesondere eine Hydroxyl Gruppe, und mindestens eine der vorstehend
5 beschriebenen aktivierbaren funktionellen Gruppen enthält, hergestellt.

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind

- Allylalkohol oder 4-Butylvinylether;
10
- Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, insbesondere der Acrylsäure, die durch Veresterung aliphatischer Diole, beispielsweise der vorstehend beschriebenen niedermolekularen Diole B), mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder durch Umsetzung von Acrylsäure oder
15 Methacrylsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexanacrylat oder –
20 methacrylat; von diesen sind 2-Hydroxyethylacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet; oder
- Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton,
25 und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern.

Die Polyisocyanate werden mit diesen Verbindungen in einem Molverhältnis umgesetzt, daß im statistischen Mittel noch mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei, besonders bevorzugt mindestens
30 vier, ganz besonders bevorzugt mindestens fünf und insbesondere sechs freie Isocyanatgruppe(n) pro Molekül verbleibt oder verbleiben.

- Des weiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff farb- und/oder
effektgebende Pigmente (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg
Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Effektpigmente«, Seite 176,
5 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, Seiten 380 und 381,
»Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 180 und 181, »Pigmente«
bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seiten 451 bis 453, »Thioindigo-
Pigmente«, Seite 563, und »Titandioxid-Pigmente«, Seite 567); organische und
anorganische, transparente oder opake Füllstoffe (vgl. Römpp Lexikon Lacke und
10 Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, »Füllstoffe«, Seiten 250 ff.);
Nanopartikel; die vorstehend beschriebenen thermisch härtbaren
Reaktivverdünner; zusätzliche mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktiverdünner
(vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart,
New York, 1998, »Reaktivverdünner« Seiten 491 und 492); UV-Absorber;
15 Lichtschutzmittel; Radikalfänger; thermolabile radikalische Initiatoren;
Photoinitiatoren, wie die in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg
Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben; Katalysatoren
für die thermische Vernetzung; Entlüftungsmittel; Slipadditive;
Polymerisationsinhibitoren; Entschäumer; Emulgatoren; Netz- und
20 Dipergiermittel; Haftvermittler; Verlaufmittel; filmbildende Hilfsmittel;
rheologiesteuernenden Additive (Verdicker); Flammenschutzmittel; Sikkative;
Trocknungsmittel; Hautverhinderungsmittel; Korrosionsinhibitoren; Wachse und
Mattierungsmittel enthalten.
- 25 Weitere Beispiele geeigneter Zusatzstoffe der vorstehend beschriebenen Art
werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH,
Weinheim, New York, 1998, im Detail beschrieben.

- Die Zusatzstoffe werden in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen
30 verwendet. Die erfindungsgemäßen Klarlacke enthalten selbstverständlich keine
farb- und/oder effektgebenden Pigmente oder deckenden Füllstoffe.

Die vorstehend beschriebenen Bindemittel und Zusatzstoffe können auch in den erfindungsgemäßen Klebstoffen und Dichtungsmassen enthalten sein, sofern sie hierfür geeignet sind, was der Fachmann leicht anhand seines allgemeinen
5 Fachwissens feststellen kann.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten
10 Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist hervorragend für die Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten nach dem Naß-in-naß-Verfahren geeignet. Des weiteren
15 ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Unidecklack, hervorragend für die Herstellung von einschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen geeignet.

Besondere Vorteile entfaltet der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff in seiner
20 Verwendung als erfindungsgemäßer Klarlack im Rahmen des Naß-in-naß-Verfahrens bei dem ein Basislack auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert und getrocknet, indes nicht gehärtet wird, wonach man auf die Basislacksschicht den Klarlack appliziert und die resultierende Klarlacksschicht gemeinsam mit der Basislacksschicht thermisch und mit aktinischer Strahlung
25 (Dual Cure) härtet.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Schichten unter der kombinierten Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung (Dual Cure) nicht geschädigt werden, in Betracht.

Geeignete Substrate bestehen insbesondere aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundenen Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien.

5

Demnach sind die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen auch für Anwendungen außerhalb der Automobilerstlackierung und der Autoreparaturlackierung geeignet. Hierbei kommen sie insbesondere für die Lackierung von Möbeln, Türen und Fenstern, von Bauwerken im Innen- und Außenbereich und für die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating oder die Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierung eignen sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder Spulen oder Wicklungen von Statoren und Rotoren von Elektromotoren.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht. Üblicherweise wird, insbesondere in der Automobillackierung, hierauf noch eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung aufgetragen, die als Bestandteil der Grundierung angesehen werden kann.

25

Es können auch grundierte oder ungrundierte Kunststoffteile aus z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert, geklebt oder abgedichtet werden. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren

30

Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

5 Die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe kann durch alle 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,
10 insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird. Enthalten die erfindungsgemäßen Klarlacke Bestandteile, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, wird die Applikation vorzugsweise unter Ausschluß von Licht durchgeführt.

15

Selbstverständlich können diese Applikationsmethoden im Rahmen des erfindungsgemäßen Naß-in-naß-Verfahrens auch für die Applikation der Füller oder Steinschlagschutzgrundierungen und der Basislacke sowie im Rahmen der Unidecklackierung für die Unidecklacke verwendet werden.

20

Die applizierten Basislackschichten und Klarlackschichten können in üblicher und bekannter Weise – gegebenenfalls nach einer gewissen Ruhezeit, die dem Verlauf der Schichten und/oder dem Verdampfen flüchtiger Bestandteile dient – thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet werden.

25

Methodisch weist die thermische Härtung keine Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen und bekannten Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 200, vorzugsweise 190, bevorzugt 180, besonders bevorzugt 170, ganz besonders bevorzugt 160 und insbesondere 150°C angewandt. Die
30 Härtungstemperaturen richten sich zum einen danach, ob es sich um ein Einkomponenten oder um ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem handelt, und

zum anderen nach der thermischen Stabilität des jeweils verwendeten Substrats. In jedem Fall muß aber eine Härtungstemperatur angewandt werden, die sicherstellt, daß die Harnstoffkristalle des erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittels vor und/oder bei der Härtung aufschmelzen, sodaß sie
5 nicht zu Trübungen und anderen Störungen in den erfindungsgemäßen Lackierungen führen können.

Vorzugsweise werden Härtungszeiten im Bereich von einer Minute bis drei Stunden und Vorrichtungen wie Heizstrahler oder Umluftöfen angewandt.

10

Auch die Härtung mit aktinischer Strahlung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Bestrahlen mit UV-Lampen und/oder Elektronenstrahlquellen vorzugsweise unter Inertgas. Vorzugsweise wird eine Dosis von 1.000 bis 2.000, bevorzugt 1.100 bis
15 1.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 1.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 1.700 und insbesondere 1.400 bis 1.600 mJ/cm² angewandt. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt hierbei vorzugsweise 1,0 bis 10, bevorzugt 1,2 bis 9, besonders bevorzugt 1,6 bis 8, ganz besonders bevorzugt 1,8 bis 7 und insbesondere 2,0 bis 6 m/min.

20

Bei der gemeinsamen Härtung der erfindungsgemäßen Klarlackschichten mit den Basislackschichten können die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der
25 thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist, aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls
30 unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

Hierbei zeigt sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Klarlacke, daß sämtliche üblichen und bekannten Basislacke (vgl. beispielsweise die Patentschriften EP 0 089 497 A 1, EP 0 256 540 A 1, EP 0 228 003 A 1, EP 0 397 806 A 1, DE 43 28 092 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 1, WO 5 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A 1, EP 0 730 613 B 1 oder WO 95/14721) im Rahmen des Naß-in-naß-Verfahrens mit der erfindungsgemäßen Klarlackschicht kombiniert werden können.

Innerhalb der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung kann die Dicke der
10 einzelnen Schichten breit variieren. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Basislackschicht eine Dicke von 5 bis 25 µm, insbesondere 7 bis 20 µm, und die Klarlackschicht eine Dicke von 15 bis 120 µm, vorzugsweise 30 bis 80 µm und insbesondere 40 bis 60 µm aufweist.

15 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, lassen sich problemlos auf vertikale Flächen applizieren, ohne daß es zu Läufern kommt.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtungen,
20 insbesondere die ein- und mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Lackierungen sind, was Farbe, Effekt, Glanz und D.O.I. (distinctiveness of the reflected image) betrifft, von höchster optischer Qualität, haben eine glatte, strukturfreie, insbesondere von Läufern freie, harte, flexible und kratzfeste Oberfläche, sie sind geruchsfrei und witterungs-, chemikalien- und
25 etch-beständig, vergilben nicht und zeigen keine Rißbildung und Delamination der Schichten.

Die aus den erfindungsgemäßen Klebstoffen hergestellten erfindungsgemäßen Klebschichten sind von besonders hoher Klebkraft, die auch unter rasch
30 wechselnden und/oder extremen klimatischen Bedingungen erhalten bleibt. Gleiches gilt für die aus den erfindungsgemäßen Dichtungsmassen hergestellten

Dichtungen hinsichtlich ihrer Dichtungswirkung. Hierbei ist noch ihre Stabilität gegenüber aggressiven Stoffen hervorzuheben.

Die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichteten, mit den
5 erfindungsgemäßen Klebschichten verklebten und/oder den erfindungsgemäßen
Dichtungen abgedichteten, grundierten oder ungrundierten Substrate haben daher
eine besonders hohe Gebrauchsdauer und einen besonders hohen Gebrauchswert,
was sie für Hersteller, Anwender und Endverbraucher gleichermaßen technisch
und wirtschaftlich ganz besonders attraktiv macht.

10

Beispiele

Herstellbeispiel 1

15 Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittels

In einen Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, der mit einem Rührer,
einem Tropftrichter für den Monomerzulauf und einem Tropftrichter für den
Initiatorzulauf, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler
20 ausgestattet war, wurden 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer
Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172°C vorgelegt. Das
Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt, wonach bei dieser Temperatur unter
Rühren eine Monomermischung aus 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383
Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 213
25 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 21 Gewichtsteilen Acrylsäure während
vier Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen tert.-
Butylperethylhexanoat und 113 Gewichtsteilen des aromatischen Lösemittels
während viereinhalb Stunden gleichmäßig zudosiert wurden. Mit den Zuläufen
wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die
30 Redaktionsmischung während zwei Stunden bei 140°C gehalten und danach
abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde mit einer Mischung aus 1-

Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt. Die resultierende Bindemittellösung wies einen Festkörpergehalt von 65 Gew.-% (1 h / 130°C) und eine Säurezahl von 15 mg KOH/g auf.

5 Beispiel 1

Herstellung eines erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittels

In einem geeigneten In-line-Dissolver wurden 459 Gewichtsteile
10 Dipentaerythritpentaacrylat (Sartomer® 399), 11,8 Gewichtsteile Benzylamin und
60 Gewichtsteile Solventnaphtha® eingewogen und während fünf Minuten bei
2.500 Umdrehungen pro Minute vermischt. Zu der Mischung wurden 9,2
Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat in 60 Gewichtsteilen Solventnaphtha® II
während zwei Minuten zudosiert. Nach der Fällung der Harnstoffkristalle wurde
15 das Thixotropierungsmittels noch während 15 Minuten bei 2.500 Umdrehungen
pro Minute geschert. Es bestand aus 76,5 Gew.-% Dipentaerythritpentaacrylat, 3,5
Gew.-% Harnstoffkristalle und 20 Gew.-% Lösemittel.

Beispiel 2

20

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Klarlacks

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Klarlacks wurden
zunächst 35,9 Gewichtsteile der Bindemittellösung gemäß Herstellbeispiel 1, 20
25 Gewichtsteile des erfindungsgemäßen Thixotropierungsmittels gemäß Beispiel 1,
2,0 Gewichtsteile Irgacure® 184 (handelsüblicher Photoinitiator), 1 Gewichtsteil
Genocure® (handelsüblicher Photoinitiator), 0,5 Gewichtsteile Lucirin® TPO
(handelsüblicher Photoinitiator), 0,4 Gewichtsteile Byk® 306 (handelsübliches
Verlaufmittel), 2 Gewichtsteile Tinuvin® 292 und 400 (handelsübliche
30 Lichtschutzmittel), 27,4 Gewichtsteile Butylacetat und 10,8 Gewichtsteile

Solventnaphtha II miteinander vermischt und homogenisiert.

Zu der resultierenden thixotropierten Bindemittelkomponente (100 Gewichtsteile) wurden kurz vor der Applikation 30 Gewichtsteile eines Polyisocyanats mit
5 Acrylatgruppen (Isocyanatoacrylat auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat-Trimer und Hydroxyethylacrylat mit einem Isocyanatgehalt von 12 Gew.-% ; Roskydal UA VPLS 2337 der Firma Bayer AG) hinzugegeben, wonach die resultierende Mischung homogenisiert wurde.

10 **Vergleichsversuch V 1**

Die Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Klarlacks

Das Beispiel 2 wurde wiederholt, nur daß anstelle des erfindungsgemäßen
15 Thixotropierungsmittels des Beispiels 1 20 Gewichtsteile einer Lösung von 459 Gewichtsteilen Sartomer 399 in 141 Gewichtsteilen Solventnaphtha II verwendet wurden.

Beispiel 3 und Vergleichsversuch V 2

20

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen (Beispiel 3) und einer nicht erfindungsgemäßen (Vergleichsversuch V 2) farb- und effektgebenden Mehrschichtlackierung

25 Zur Herstellung der Prüftafeln aus Karosseriestahlblech für das Beispiel 3 und den Vergleichsversuch V 2 wurden auf die Bleche nacheinander ein Elektrotauchlack mit einer Schichtdicke von 18 bis 22 µm (20 Minuten bei 170°C eingebrannt) und ein Wasserfüller mit einer Schichtdicke von 35 bis 40 µm (20 Minuten bei 160°C eingebrannt) appliziert. Anschließend wurde ein schwarzer Wasserbasislack mit
30 einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm aufgetragen und während 15 Minuten bei 80°C abgelüftet.

Anschließend wurde in einer ersten Versuchsserie der erfindungsgemäße Klarlack auf die Wasserbasislackierungen appliziert, wobei die resultierenden Klarlacksschichten

5

- bei Beispiel 3 während 5 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet, während 15 Minuten bei 80°C mit UV-Strahlung (Dosis: 1.500 mJ/cm² ; Vorschubgeschwindigkeit: 4,5 m/min) und während 20 Minuten bei 140°C thermisch gehärtet

10

wurden.

Für den Vergleichsversuch V 2 wurde Beispiel 3 wiederholt, nur daß anstelle des erfindungsgemäßen Klarlacks des Beispiels 2 der nicht erfindungsgemäße Klarlack des Vergleichsversuchs V 1 verwendet wurde.

15

Die resultierenden Klarlackierungen wiesen eine Trockenschichtdicke von 40 µm auf. Wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen des Beispiels 3 und des Vergleichsversuchs V 2 finden sich in der Tabelle.

20

Tabelle: Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Beispiels 3 und des Vergleichsversuchs V 2

25 **Eigenschaften****Beispiel:****Vergleichsversuch:****3****V 2**

30 Universalhärte bei 25,6 N

105,4

108,1

Standardabweichung der Universalhärte

2,9

1,4

Verlauf	i.O.	i.O.
Kocher	keine	keine
5 Gitterschnitt mit Tesaabriß nach DIN EN ISO 2409:	GT 0	GT 0
Glanz (20°):	89,7	89,5
10		

i.O. = in Ordnung

Die Versuchsergebnisse der Tabelle 1 zeigen, daß die erfindungsgemäße
 15 Klarlackierung in der vorliegenden Trockenschichtdicke der nicht
 erfindungsgemäßen ebenbürtig ist und alle Anforderungen der Praxis erfüllt.

Der wesentliche Unterschied zwischen der erfindungsgemäßen Klarlackierung und
 der nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung zeigte sich, wenn man in einer
 20 zweiten Versuchsserie bei Beispiel 3 den erfindungsgemäßen Klarlack gemäß
 Beispiel 2 und bei dem Vergleichsversuch V 2 den nicht erfindungsgemäßen
 Klarlack gemäß Vergleichsversuch V 1 in der Form eines Keils auftrug.

Dazu wurden mittels pneumatischer Applikation mit einer Fließbecherpistole 30 x
 25 60 cm große Bleche mit einer Lochreihe vertikal beschichtet und gehärtet.
 Gemessen wurde die Schichtdicke, bei der die Läufer, gemessen von der
 Lochkante, eine Länge von 1 cm erreichen.

Hierbei waren bei der nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung des Vergleichsversuchs V 2 ab einer Trockenschichtdicke von 33 μm Läufer von 1 cm zu beobachten. Dagegen war dies bei der erfindungsgemäßen Klarlackierung des Beispiels 3 erst ab einer Trockenschichtdicke von 50 μm der Fall.

Mit aktinischer Strahlung aktivierbares Thixotropierungsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Patentansprüche

5

1. Harnstoffkristalle enthaltendes Thixotropierungsmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweist.
- 10 2. Thixotropierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es herstellbar ist, indem man mindestens ein primäres und/oder sekundäres Amin und/oder Wasser mit mindestens einem Polyisocyanat in einem flüssigen organischen Medium umsetzt, das mindestens eine Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit
15 aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweist, enthält oder das hieraus besteht.
3. Verfahren zur Herstellung eines Harnstoffkristalle enthaltenden Thixotropierungsmittels durch Umsetzung mindestens eines primären und/oder sekundären Amins und/oder Wasser mit mindestens einem
20 Polyisocyanat in einem flüssigen organischen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige organische Medium mindestens eine Verbindung enthält, die mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweist, enthält oder hieraus besteht.
25
4. Thixotropierungsmittel nach Anspruch 1 oder 2 und Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung oder Korpuskularstrahlung verwendet wird.
30
5. Thixotropierungsmittel und Verfahren nach Anspruch 4, dadurch

gekennzeichnet, daß als elektromagnetische Strahlung nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung und/oder Röntgenstrahlung und als Korpuskularstrahlung Elektronenstrahlung verwendet wird.

- 5 6. Thixotropierungsmittel nach einem der Ansprüche 1, 2, 4 oder 5 und Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen Bindungen verwendet, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder
10 ionischen Mechanismen ablaufen.
7. Thixotropierungsmittel und Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen verwendet.
- 15 8. Thixotropierungsmittel und Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen verwendet.
9. Thixotropierungsmittel und Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder
25 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen enthalten sind.
- 30

10. Thixotropierungsmittel und Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Allylgruppen, Vinylgruppen und/oder Acrylatgruppen verwendet werden.
- 5 11. Thixotropierungsmittel nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4 bis 10 und Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung im statistischen Mittel mindestens zwei funktionelle Gruppen mit einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthält.
- 10 12. Thixotropierungsmittel und Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung 4 bis 6 Acrylatgruppen im Molekül enthält.
- 15 13. Thixotropierungsmittel und Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man Dipentaerythritpentaacrylat verwendet.
14. Thixotropierungsmittel nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4 bis 13 und Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstoffkristalle nadelförmig und zum Teil oder insgesamt helixartig verdreht sind und eine Teilchengrößenverteilung (TGV) zwischen 0,1 µm und 6 µm aufweisen, wobei 80% der Harnstoffkristalle kleiner als 2 µm sind.
- 20 15. Thixotropierungsmittel nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4 bis 14 und Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es die Harnstoffkristalle in einer Menge von, bezogen auf das Thixotropierungsmittel, 0,1 bis 10 Gew.-% enthält.
- 25 16. Verwendung des Thixotropierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 4 bis 14 und/oder des Thixotropierungsmittels, hergestellt nach dem

Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 14, für die Herstellung von thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen.

17. Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe,
5 Klebstoffe und Dichtungsmassen, enthaltend das Thixotropierungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 4 bis 14 und/oder das Thixotropierungsmittel, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 14.
- 10 18. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Mehrkomponentensysteme oder um selbstvernetzende oder fremdvernetzende Einkomponentensysteme handelt.
- 15 19. Verwendung der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen gemäß Anspruch 17 oder 18 für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auf und/oder in grundierten und ungrundierten Substraten.
- 20 20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Automobilserienlackierung, die Autoreparaturlackierung, die Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, die Lackierung von Möbeln, Fenstern und Türen oder für die industrielle Lackierung, inklusive
25 Container Coating, Coil Coating und der Beschichtung oder Imprägnierung von elektrotechnischen Bauteilen.
21. Beschichtungen, Klebschichten und/oder Dichtungen, herstellbar durch die Applikation von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder
30 Dichtungsmassen auf und/oder in ungrundierte Substrate, und Härtung der resultierenden Schicht(en) mit Hitze und aktinischer Strahlung, dadurch

gekennzeichnet, daß man hierfür mindestens einen Beschichtungstoff, mindestens einen Klebstoff und/oder mindestens eine Dichtungsmasse gemäß Anspruch 17 oder 18 verwendet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 01/09696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/28 C08G18/62 C08G18/81 C09D175/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 677 028 A (HEERINGA AUKE ET AL) 30 June 1987 (1987-06-30) cited in the application column 1, line 30 -column 4, line 28 examples 2,5,10 column 5, line 34 - line 67 ---	1-8, 16-21
A	US 4 965 317 A (KANIA CHARLES M ET AL) 23 October 1990 (1990-10-23) column 2, line 3 -column 6, line 57 example 2; table I ---	1-10, 17-21
A	US 4 425 468 A (MAKHLOUF JOSEPH M ET AL) 10 January 1984 (1984-01-10) column 2, line 7 -column 3, line 23; examples I,VII -----	1-3,17, 19



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2002

Date of mailing of the international search report

13/02/2002

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/09696

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4677028	A	30-06-1987	NL 8500475 A AT 36550 T AU 572018 B2 AU 5376986 A BR 8600699 A CA 1275341 A1 CN 86100867 A ,B DE 3660550 D1 EP 0192304 A1 ES 552168 D0 ES 8802243 A1 JP 2078654 C JP 7081099 B JP 61195173 A ZA 8601282 A	16-09-1986 15-09-1988 28-04-1988 28-08-1986 29-10-1986 16-10-1990 20-08-1986 22-09-1988 27-08-1986 16-04-1988 01-07-1988 09-08-1996 30-08-1995 29-08-1986 29-10-1986
US 4965317	A	23-10-1990	NONE	
US 4425468	A	10-01-1984	CA 1201244 A1 DE 3248132 A1 ES 515776 D0 ES 8403150 A1 ES 527952 D0 ES 8604280 A1 FR 2519342 A1 GB 2112794 A ,B IT 1155092 B JP 1353190 C JP 58120628 A JP 61018928 B JP 61197639 A US 4477405 A US 4555551 A US 4550060 A	25-02-1986 14-07-1983 01-03-1984 01-06-1984 16-01-1986 01-06-1986 08-07-1983 27-07-1983 21-01-1987 11-12-1986 18-07-1983 15-05-1986 01-09-1986 16-10-1984 26-11-1985 29-10-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09696

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/28 C08G18/62 C08G18/81 C09D175/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 677 028 A (HEERINGA AUKE ET AL) 30. Juni 1987 (1987-06-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 30 - Spalte 4, Zeile 28 Beispiele 2,5,10 Spalte 5, Zeile 34 - Zeile 67 ---	1-8, 16-21
A	US 4 965 317 A (KANIA CHARLES M ET AL) 23. Oktober 1990 (1990-10-23) Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 6, Zeile 57 Beispiel 2; Tabelle I ---	1-10, 17-21
A	US 4 425 468 A (MAKHLOUF JOSEPH M ET AL) 10. Januar 1984 (1984-01-10) Spalte 2, Zeile 7 - Spalte 3, Zeile 23; Beispiele I,VII -----	1-3,17, 19
☐ 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 30. Januar 2002		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 13/02/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 01/09696

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4677028	A	30-06-1987	NL 8500475 A 16-09-1986
		AT 36550 T 15-09-1988	
		AU 572018 B2 28-04-1988	
		AU 5376986 A 28-08-1986	
		BR 8600699 A 29-10-1986	
		CA 1275341 A1 16-10-1990	
		CN 86100867 A ,B 20-08-1986	
		DE 3660550 D1 22-09-1988	
		EP 0192304 A1 27-08-1986	
		ES 552168 D0 16-04-1988	
		ES 8802243 A1 01-07-1988	
		JP 2078654 C 09-08-1996	
		JP 7081099 B 30-08-1995	
		JP 61195173 A 29-08-1986	
		ZA 8601282 A 29-10-1986	
US 4965317	A	23-10-1990	KEINE
US 4425468	A	10-01-1984	CA 1201244 A1 25-02-1986
		DE 3248132 A1 14-07-1983	
		ES 515776 D0 01-03-1984	
		ES 8403150 A1 01-06-1984	
		ES 527952 D0 16-01-1986	
		ES 8604280 A1 01-06-1986	
		FR 2519342 A1 08-07-1983	
		GB 2112794 A ,B 27-07-1983	
		IT 1155092 B 21-01-1987	
		JP 1353190 C 11-12-1986	
		JP 58120628 A 18-07-1983	
		JP 61018928 B 15-05-1986	
		JP 61197639 A 01-09-1986	
		US 4477405 A 16-10-1984	
		US 4555551 A 26-11-1985	
		US 4550060 A 29-10-1985	