

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro



(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum

20. September 2012 (20.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/123166 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/16 (2006.01) C09D 175/00 (2006.01)  
C08G 18/22 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/051574

(22) Internationales Anmeldedatum:

31. Januar 2012 (31.01.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

61/452175 14. März 2011 (14.03.2011) US  
11158001.5 14. März 2011 (14.03.2011) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WESTHOFF, Elke [DE/DE]; Karl-Wagenfeld-Str. 8, 48565 Steinfurt (DE). HOFFMANN, Peter [DE/DE]; Erlengrund 215, 48308 Senden (DE). Möller, Bernadette [DE/DE]; Zur Wassermühle 1, 48734 Maria-Veen (DE). SCHNIER, Benedikt [DE/DE]; Storkskamp 4, 48291 Telgte (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

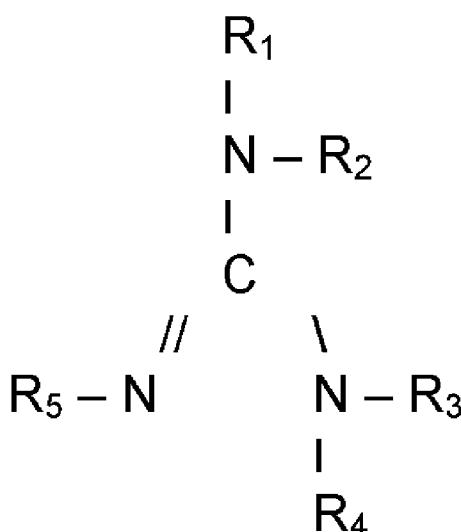
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYURETHANE COATING MATERIAL COMPOSITION, MULTISTAGE COATING METHODS USING THESE COATING MATERIAL COMPOSITIONS, AND ALSO THE USE OF THE COATING MATERIAL COMPOSITION AS CLEARCOAT MATERIAL AND PIGMENTED COATING MATERIAL, AND APPLICATION OF THE COATING METHOD FOR AUTOMOTIVE REFINISH AND/OR FOR THE COATING OF PLASTICS SUBSTRATES AND/OR OF UTILITY VEHICLES

(54) Bezeichnung : POLYURETHAN-BESCHICHTUNGSMITTELZUSAMMENSETZUNG, MEHRSTUFIGE BESCHICHTUNGSVERFAHREN UNTER VERWENDUNG DIESER BESCHICHTUNGSMITTELZUSAMMENSETZUNGEN SOWIE DIE VERWENDUNG DER BESCHICHTUNGSMITTELZUSAMMENSETZUNG ALS KLARLACK UND PIGMENTIERTER LACK BZW. ANWENDUNG DES BESCHICHTUNGSVERFAHRENS FÜR DIE AUTOMOBILREPARATURLACKIERUNG UND/ODER FÜR DIE BESCHICHTUNG VON KUNSTSTOFFSUBSTRATEN UND/ODER NUTZFAHRZEUGEN



(57) Abstract: The present invention relates to coating material compositions comprising at least one polyhydroxyl group-containing compound (A), at least one polyisocyanate group-containing compound (B) having free and/or blocked isocyanate groups, and at least one catalyst (D) based on a zinc-amidine complex which is preparable by reaction of 1.0 moles of at least one zinc(II) biscarboxylate with less than 2.0 moles of at least one amidine where R<sub>5</sub> = hydrogen and R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> are each identical or different radicals, R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub> being hydrogen or an alkyl radical or an aryl radical, and R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub> being an alkyl radical or an aryl radical. The present invention additionally provides multistage coating methods using these coating material compositions, and also the use of the coating material compositions as clearcoat material, and application of the coating method for automotive refinish and/or for the coating of plastics substrates and/or of utility vehicles.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



- 
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

---

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungsmittelzusammensetzungen enthaltend mindestens eine Polyhydroxylgruppen-haltige Verbindung (A), mindestens eine Polyisocyanatgruppen-haltige Verbindung (B) mit freien und/oder blockierten Isocyanatgruppen und mindestens einen Katalysator (D) auf Basis eines Zink-Amidin-Komplexes, der herstellbar ist durch Umsetzung von 1,0 Molen mindestens eines Zink (II) biscarboxylates mit weniger als 2,0 Molen mindestens eines Amidins wobei R<sub>5</sub> = Wasserstoff und R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, und R<sub>4</sub> jeweils gleiche oder verschiedene Reste sind, wobei R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff oder ein Alkylrest oder ein Arylrest sind und R<sub>2</sub> und R<sub>4</sub> ein Alkylrest oder ein Arylrest sind. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ausserdem mehrstufige Beschichtungsverfahren unter Verwendung dieser Beschichtungsmittelzusammensetzungen sowie die Verwendung der Beschichtungsmittelzusammensetzungen als Klarlack bzw. Anwendung des Beschichtungsverfahrens für die Automobilreparaturlackierung und/oder für die Beschichtung von Kunststoffsubstraten und/oder Nutzfahrzeugen.

**Polyurethan-Beschichtungsmittelzusammensetzung, mehrstufige Beschichtungsverfahren unter Verwendung dieser Beschichtungsmittelzusammensetzungen sowie die Verwendung der Beschichtungsmittelzusammensetzung als Klarlack und pigmentierter Lack bzw. Anwendung des Beschichtungsverfahrens für die Automobilreparaturlackierung und/oder für die Beschichtung von Kunststoffsubstraten und/oder Nutzfahrzeugen**

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungsmittelzusammensetzungen enthaltend mindestens eine Polyhydroxylgruppen-haltige Verbindung (A), mindestens eine Polyisocyanatgruppen-haltige Verbindung (B) und mindestens einen Katalysator (D) auf Basis eines Zink-Amidin-Komplexes.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem mehrstufige Beschichtungsverfahren unter Verwendung dieser Beschichtungsmittelzusammensetzungen sowie die Verwendung der Beschichtungsmittelzusammensetzungen als Klarlack bzw. Anwendung des Beschichtungsverfahrens für die Automobilreparaturlackierung und/oder für die Beschichtung von Kunststoffsubstraten und/oder Nutzfahrzeugen.

Polyurethan-Beschichtungsmittel enthalten üblicherweise einen Katalysator, wobei neben sauren Verbindungen insbesondere tertiäre Amine und/oder Metallverbindungen, wie beispielsweise verschiedene Zinnverbindungen, insbesondere Dibutylzinndilaurat und Dibutylzinoxid, zum Einsatz kommen.

Der Einsatz zinnhaltiger Katalysatoren ist aufgrund der vielen Zinnverbindungen innenwohnenden Toxizität auch in Beschichtungsmitteln zu vermeiden. Von der "Working Group on Classification and Labelling" der EU-Kommission wurden Dibutylzinoxid (DBTO) und Dibutylzinndilaurat (DBTL) entsprechend kategorisiert.

In dem im Internet unter der Adresse [www.wernerblank.com](http://www.wernerblank.com) zugänglichen Artikel „Catalysis of the Isocyanate-Hydroxyl Reaction by Non-Tin Catalysts“ von Werner J. Blank, Z.A. He und Ed. T. Hessell der Firma King Industries Inc. werden daher

Alternativen zu den üblichen zinnhaltigen Katalysatoren auf Basis verschiedener Metallsalze und Metallkomplexe, wie Zirkoniumchelate, Aluminiumchelat und Wismuthcarboxylat, beschrieben.

Aus der DE 10 2008 061 329 A1 sind Beschichtungsmittel bekannt, bei denen der Einsatz metallhaltiger Katalysatoren möglichst vermieden werden soll und die stattdessen als Katalysator 1,3 substituierte Imidazoliumsalze zur Deblockierung blockierter Polyisocyanate in Polyurethan-Beschichtungsmitteln enthalten.

Die WO04/029121 beschreibt Polyurethanzusammensetzungen, die durch Zugabe von Säuren mit einem pK<sub>s</sub>-Bereich zwischen 2,8 und 4,5 in Bezug auf die Reaktivität der Zusammensetzung stabilisiert sind, wobei die Säuren gleichzeitig als Katalysator genutzt werden können. Als Säuren mit einem pK<sub>s</sub>-Bereich zwischen 2,8 und 4,5 werden dabei beispielsweise Benzoesäure, Hydroxybenzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäure u.Ä. eingesetzt. Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen keinen weiteren Katalysator, es können aber auch zusätzlich noch die üblichen bekannten Polyurethan-Katalysatoren, wie tertiäre Amine oder Amidine oder metallorganische Verbindungen, wie insbesondere Zinn-Verbindungen, eingesetzt werden. Bei Verwendung von Aminen als Katalysator muss hohe Sorgfalt in Bezug auf Auswahl des Amintyps und dessen Menge verwandt werden, da die aminischen Katalysatoren zum Teil die stabilisierende Wirkung der zugesetzten organischen Säuren eliminieren können.

In dem US Patent US 5,847,044 sind Polyurethan-Pulverlacke beschrieben, die als Katalysatoren N, N, N'-trisubstituierte Amidine, insbesondere bicyclische Amidine, enthalten.

Die WO 09/135600 beschreibt Polyurethanzusammensetzungen, insbesondere Dichtungsmassen, Klebstoffe und Schäume, die als Katalysator das Umsetzungsprodukt eines Metallsalzes mit stickstoffhaltigen, heterocyclischen Verbindungen, insbesondere substituierten Imidazolen, enthalten.

Die DE-A-24 34 185 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Amidin-Metall-Komplexen und ihre Verwendung als Katalysatoren für die Isocyanat-

Polyadditionsreaktion. Die Amidin-Metall-Komplexe werden dabei hergestellt durch Umsetzung eines Amidins mit einer 0,5- bis 4-fachen molaren Menge einer Metallverbindung, wobei als Amidine sowohl monocyclische und/oder bicyclische Verbindungen, wie insbesondere Imidazole, als auch acyclische Verbindungen, wie Formamidine, Acetamidine, Benzamidine und Guanidine, eingesetzt werden. Als Metallverbindungen werden solche des dreiwertigen Eisens, des zweiseitigen Nickels, des zweiseitigen Zinks, des zweiseitigen Mangans, des zweiseitigen Zinns oder des vierwertigen Zinns eingesetzt, wobei insbesondere die entsprechenden Carboxylate zum Einsatz kommen.

Schließlich beschreiben das US Patent US 7,485,729 B2 sowie die äquivalenten Schriften WO06/022899, US 2006/0247341 A1 und US 2009/0011124 A1 Organo-Metall-Verbindungen und sie enthaltende Beschichtungsmittel. Als Beschichtungsmittel werden Pulverlacke auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten bzw. Polyester und uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanaten, Flüssiglacke auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten bzw. Polyester und blockierten Polyisocyanaten sowie lösemittelhaltige Beschichtungsmittel auf der Basis von Epoxy/Carboxy- bzw. Epoxy/Anhydrid-Komponenten beschrieben. Die als Katalysator eingesetzten Organo-Metall-Verbindungen sind neben anderen Metall-Amidin-Komplexen cyclische oder acyclische Zinkbiscarboxylat-Bis-Amidin-Komplexe, wie beispielsweise  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_2(2\text{-Ethylhexanoat})_2$ .

## Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Beschichtungsmittelzusammensetzungen, insbesondere für die Automobilreparaturlackierung und die Beschichtung von Nutzfahrzeugen, zur Verfügung zu stellen, die eine gute Montagefestigkeit bereits nach sehr kurzer Zeit gewährleisten, d.h. dass sie eine schnelle Aushärtung auch unter den Bedingungen der Reparaturlackierung und der Lackierung von Nutzfahrzeugen gewährleisten sollten, also bereits nach Härtung von 30 min bei 60°C soweit ausgehärtet sein sollten, dass erste Montagearbeiten oder Demaskierungen ohne Beschädigung der Beschichtung durchgeführt werden können. Gleichzeitig sollten die

Beschichtungsmittelzusammensetzungen bei Raumtemperatur und nach Vermischen der Bindemittelkomponente mit der Isocyanatkomponente aber eine gute Topfzeit („Potlife“) von mindestens 2 Stunden aufweisen. Unter Topfzeit versteht man dabei die Zeitspanne, innerhalb derer die Beschichtungsmittelzusammensetzung den doppelten Wert seiner Anfangsviskosität erreicht hat. Außerdem sollten die Beschichtungsmittelzusammensetzungen zu Beschichtungen mit einer guten Durchhärtung und einer ausreichenden Endhärte führen. Ferner sollten diese Beschichtungsmittelzusammensetzungen keine Farbveränderungen vor und nach der Aushärtung aufzeigen. Besonders im Bereich von Klarlacken in der Automobilindustrie bestehen hohe Anforderungen an die Eigenfarbe der Systeme. So darf der Katalysator weder eine Eigenfarbe aufweisen, noch darf er mit den üblichen Lackkomponenten zu einer Verfärbung bei der Anmischung oder der Aushärtung des Lackes führen. Die resultierenden gehärteten Beschichtungen sollten ferner nach Belastung im sogenannten WOM-Test (WOM = Weather-Ometer Test, bestimmt gemäß SAE (Society of Automotive Engineers) Norm J2527\_04) nicht zur Vergilbung neigen. Die Vergilbung wird bestimmt mit dem Mehrwinkelfarbmessgerät BYK-mac Firma BYK-Gardner GmbH, D-82538 Geretsried und Berechnung nach DIN 6174.

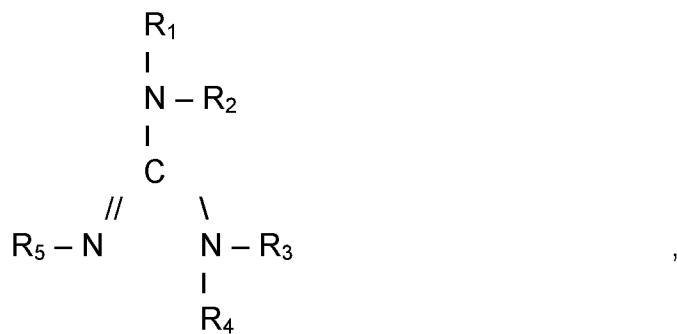
Des Weiteren sollte dem Beschichtungssystem der Katalysator von vornherein zugegeben werden können. Jedoch soll die Beimischung des Katalysators zu den Beschichtungssystemen von Anfang an nicht die Lagerstabilität der Beschichtzungszusammensetzung negativ beeinflussen. Zudem sollte der Katalysator hydrolyseunempfindlich sein, da selbst in organisch gelösten Systemen die üblicherweise hohe Konzentration an Hydroxylgruppen zu einer Reduzierung der Katalysatoraktivität über die Lagerzeit führen kann. Speziell im Bereich der Autoreparaturlackierung ist eine extrem hohe Lagerstabilität auch bei höheren Temperaturen von Vorteil.

Schließlich sollten die Beschichtungsmittelzusammensetzungen einfach und sehr gut reproduzierbar herstellbar sein und während der Lackapplikation keine ökologischen Probleme bereiten. Insbesondere sollten Zinn-haltige Katalysatoren vermieden oder bestenfalls ganz verzichtbar sein.

## Lösung der Aufgabe

Im Lichte der obengenannten Aufgabenstellung wurde eine Beschichtungsmittelzusammensetzung gefunden, enthaltend mindestens eine Polyhydroxylgruppen-haltige Verbindung (A), mindestens eine Polyisocyanatgruppen-haltige Verbindung (B) mit freien und/oder blockierten Isocyanatgruppen, und

mindestens einen Katalysator (D) auf Basis eines Zink-Amidin-Komplexes, der herstellbar ist durch Umsetzung von 1,0 Molen eines oder mehrerer Zink(II)biscarboxylate mit weniger als 2,0 Molen eines Amidins der Formel (I) oder mit weniger als 2,0 Molen einer Mischung aus zwei oder mehreren Amidinen der Formel (I)



wobei  $R_5$  = Wasserstoff und  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , und  $R_4$  jeweils gleiche oder verschiedene Reste sind, wobei  $R_1$  und  $R_3$  Wasserstoff oder ein Alkylrest oder ein Arylrest sind und  $R_2$  und  $R_4$  ein Alkylrest oder ein Arylrest sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem mehrstufige Beschichtungsverfahren unter Verwendung dieser Beschichtungsmittelzusammensetzungen sowie die Verwendung der Beschichtungsmittelzusammensetzungen als Klarlack bzw. Anwendung des Beschichtungsverfahrens für die Automobilreparaturlackierung und/- oder für die Beschichtung von Kunststoffsubstraten und/oder Nutzfahrzeugen.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, dass die Beschichtungsmittelzusammensetzungen auch unter den Bedingungen für die Automobilreparaturlackierung eine gute Montagefestigkeit bereits nach sehr kurzer Zeit gewährleisten, d.h. dass sie eine schnelle Aushärtung auch unter den Bedingun

gen der Reparatlackierung gewährleisten, also bereits nach Härtung von 30 min bei 60°C klebfrei sind. Gleichzeitig zeigen die Beschichtungsmittelzusammensetzungen bei Raumtemperatur und nach Vermischen der Bindemittelkomponente mit der Isocyanatkomponente aber eine gute Topfzeit („Potlife“) von mindestens 2 Stunden. Unter Topfzeit versteht man dabei die Zeitspanne, innerhalb derer die Beschichtungsmittelzusammensetzung den doppelten Wert seiner Anfangsviskosität erreicht hat.

Außerdem führen die Beschichtungsmittelzusammensetzungen zu Beschichtungen mit einer guten Durchhärtung und einer ausreichenden Endhärte. Ferner zeigt der Katalysator weder eine Eigenfarbe, noch führt er mit den üblichen Lackkomponenten zu einer Verfärbung bei der Anmischung oder der Aushärtung des Lackes. Außerdem neigen die resultierenden gehärteten Beschichtungen nach Belastung im WOM-Test (WOM = Weather-Ometer Test, bestimmt gemäß SAE (Society of Automotive Engineers) Norm J2527\_04) nicht zur Vergilbung.

Des Weiteren kann dem Beschichtungssystem der Katalysator von vornherein zugegeben werden, ohne dass dadurch die Lagerstabilität der Beschichtungsmittelzusammensetzungen negativ beeinflusst wird. Zudem ist der Katalysator hydrolyseunempfindlich, so dass die üblicherweise hohe Konzentration an Hydroxylgruppen selbst in organisch gelösten Systemen zu keiner Reduzierung der Katalysatoraktivität über die Lagerzeit führt, was speziell im Bereich der Autoreparatlackierung von Vorteil ist.

Schließlich sind die Beschichtungsmittelzusammensetzungen einfach und sehr gut reproduzierbar herstellbar und bereiten während der Lackapplikation keine ökologischen Probleme. Insbesondere können Zinn-haltige Katalysatoren vermieden bzw. sind bestenfalls sogar ganz verzichtbar.

### **Die Polyhydroxylgruppen-haltige Verbindung (A)**

Als Polyhydroxylgruppen-haltige Verbindung (A) können alle dem Fachmann bekannten Verbindungen eingesetzt werden, welche mindestens 2 Hydroxylgruppen pro Molekül aufweisen und oligomer und/oder polymer sind. Es können als

Komponente (A) auch Mischungen verschiedener oligomerer und/oder polymerer Polyole eingesetzt werden.

Die bevorzugten oligo- und/oder polymeren Polyole (A) weisen massenmittlere Molekulargewichte  $M_w > 500$  Dalton, gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen Polystyrolstandard, bevorzugt zwischen 800 und 100.000 Dalton, insbesondere zwischen 1.000 und 50.000 Dalton auf.

Besonders bevorzugt sind Polyesterpolyole, Polyurethanpolyole, Polysiloxanpolyole, Polyacrylatpolyole und/oder Polymethacrylatpolyole sowie deren Mischpolymerisate, im folgenden Polyacrylatpolyole genannt.

Die Polyole weisen bevorzugt eine OH-Zahl von 30 bis 400 mg KOH/g, insbesondere zwischen 100 und 300 KOH/g, auf. Die Hydroxylzahl (OH-Zahl) gibt an, wie viel mg Kaliumhydroxid der Essigsäure-Menge äquivalent sind, die von 1 g Substanz bei der Acetylierung gebunden wird. Die Probe wird bei der Bestimmung mit Essigsäureanhydrid-Pyridin gekocht und die entstehende Säure mit Kaliumhydroxidlösung titriert (DIN 53240-2). Im Falle reiner Poly-(Meth)-Acrylate kann die OH-Zahl auch durch Berechnung auf Basis der eingesetzten OH-funktionellen Monomere ausreichend genau bestimmt werden.

Die Glasübergangstemperaturen, gemessen mit Hilfe von DSC-Messungen nach DIN-EN-ISO 11357-2, der Polyole liegen bevorzugt zwischen -150 und 100 °C, besonders bevorzugt zwischen -120°C und 80°C.

Geeignete Polyesterpolyole sind beispielsweise in EP-A-0 994 117 und EP-A-1 273 640 beschrieben. Polyurethanpolyole werden vorzugsweise durch Umsetzung von Polyesterpolyol-Präpolymeren mit geeigneten Di- oder Polyisocyanaten hergestellt und sind beispielsweise in EP-A-1 273 640 beschrieben. Geeignete Polysiloxanpolyole sind beispielsweise in der WO-A-01/09260 beschrieben, wobei die dort angeführten Polysiloxanpolyole

bevorzugt in Kombination mit weiteren Polyolen, insbesondere solchen mit höheren Glasübergangstemperaturen, zum Einsatz kommen können.

Ganz besonders bevorzugt enthält die Komponente (A) ein oder mehrere Polyacrylatpolyole und/oder Polymethacrylatpolyole. Zusammen mit dem oder den Polyacrylatpolyolen und/oder Polymethacrylatpolyolen können weitere oligomere und/oder polymere Polyhydroxylgruppen-haltige Verbindungen, beispielsweise Polyesterpolyole, Polyurethanpolyole und Polysiloxanpolyole, insbesondere Polyesterpolyole, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Poly(meth)acrylatpolyole sind in der Regel Copolymerivate und weisen vorzugsweise massenmittlere Molekulargewichte Mw zwischen 1.000 und 20.000 Dalton, insbesondere zwischen 1.500 und 10.000 Dalton auf, jeweils gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen Polystyrolstandard.

Die Glasübergangstemperatur der Copolymerivate liegt in der Regel zwischen -100 und 100 °C, insbesondere zwischen -50 und 80 °C (gemessen mittels DSC-Messungen nach DIN-EN-ISO 11357-2).

Die Poly(meth)acrylatpolyole weisen bevorzugt eine OH-Zahl von 60 bis 250 mg KOH/g, insbesondere zwischen 70 und 200 KOH/g, sowie eine Säurezahl zwischen 0 und 30 mg KOH/g auf.

Die Hydroxylzahl (OH-Zahl) wird wie oben beschrieben bestimmt (DIN 53240-2). Die Säurezahl gibt hierbei die Anzahl der mg Kaliumhydroxid an, die zur Neutralisation von 1 g der jeweiligen Verbindung verbraucht wird (DIN EN ISO 2114).

Als hydroxylgruppenhaltige Monomerbausteine werden bevorzugt Hydroxy-alkylacrylate und/oder Hydroxyalkylmethacrylate, wie insbesondere 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-

Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat sowie insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat und/oder 4-Hydroxybutylmethacrylat eingesetzt.

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

Als weitere Monomerbausteine für die Poly(meth)acrylatpolyole können vinyl-aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Vinyltoluol, alpha-Methylstyrol oder insbesondere Styrol, Amide oder Nitrile der Acryl- oder Methacrylsäure, Vinylester oder Vinylether, sowie in untergeordneten Mengen insbesondere Acryl- und/oder Methacrylsäure eingesetzt werden.

### **Die Polyisocyanatgruppen-haltigen Verbindungen (B)**

Als Komponente (B) geeignet sind an sich bekannte substituierte oder unsubstituierte aromatische, aliphatische, cycloaliphatische und/oder heterocyclische Polyisocyanate. Beispiele für bevorzugte Polyisocyanate sind: 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, Biphenyldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyldiisocyanat, Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Ethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Methylcyclohexyldiisocyanate, Hexahydrotoluol-2,4-diisocyanat, Hexahydrotoluol-2,6-diisocyanat, Hexahydrophenylen-1,3-diisocyanat, Hexahydrophenylen-1,4-

diisocyanat, Perhydrodiphenylmethan-2,4'-diisocyanat, 4,4'-Methylendicyclohexyl-diisocyanat (z.B. Desmodur ® W der Fa. Bayer AG), Tetramethylxylyldiisocyanate (z.B. TMXDI ® der Fa. American Cyanamid) und Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate. Bevorzugte Polyisocyanate sind auch die Biuret-Dimere und die Isocyanurat-Trimere der vorgenannten Diisocyanate. Besonders bevorzugte Polyisocyanate (B) sind Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Isophorondiisocyanat und 4,4'-Methylendicyclohexyl-diisocyanat, deren Biuret-Dimere und/oder deren Isocyanurat-Trimere und/oder deren asymmetrische Trimere, wie z.B. das im Handel unter der Bezeichnung Desmodur® N3900 erhältliche asymmetrische HDI-Trimer.

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

Die Polyisocyanatgruppen-haltige Komponente (B) kann in einem geeigneten Lösemittel (L) vorliegen. Geeignete Lösemittel (L) sind solche, die eine ausreichende Löslichkeit der Polyisocyanatkomponente ermöglichen und frei von gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen sind. Beispiele für solche Lösemittel sind Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Methylisobutylketon, Methylisoamylketon, Diisobutylketon, Ethylacetat, n-Butylacetat, Ethylenglykoldiacetat, Butyrolacton, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Methylal, Butylal, 1,3-Dioxolan, Glycerolformal, Benzol, Toluol, Xylol, n-Hexan, Cyclohexan, Solventnaphtha®, 2-Methoxypropylacetat (MPA), und Ethylethoxypropionat.

### **Hydroxylgruppenhaltige Verbindungen (C)**

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen können ggf. außer der Polyhydroxylgruppen-haltigen Komponente (A) noch ein oder mehrere, von der Komponente (A) verschiedene, monomere hydroxylgruppenhaltige Verbindungen (C) enthalten. Bevorzugt nehmen diese Verbindungen (C) einen Anteil von 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von

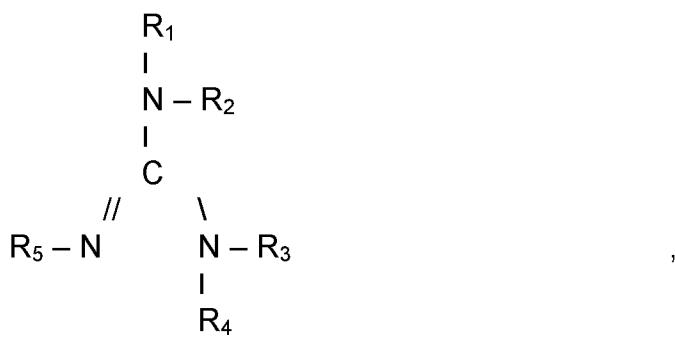
1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, ein.

Als hydroxylgruppenhaltige Verbindung (C) werden niedermolekulare Polyole eingesetzt.

Als niedermolekulare Polyole werden beispielsweise Diole, wie bevorzugt Ethylenglykol, Neopentylglykol, 1,2,-Propandiol, 2,2,-Dimethyl-1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,5,-Pentandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und 1,2-Cyclohexandimethanol, sowie Polyole, wie bevorzugt Trimethylolethan, Trimethylopropan, Trimethyloxolan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythritol sowie Dipentaerythritol, eingesetzt. Bevorzugt werden solche niedermolekularen Polyole in untergeordneten Anteilen der Polyolkomponente (A) beigemischt.

### **Katalysator (D)**

Es ist erfindungswesentlich, dass die Beschichtungsmittelzusammensetzung mindestens einen Katalysator (D) auf Basis eines Zink-Amidin-Komplexes enthält, der herstellbar ist durch Umsetzung von 1,0 Molen eines oder mehrerer Zink(II)biscarboxylate mit weniger als 2,0 Molen eines Amidins der Formel (I) oder mit weniger als 2,0 Molen einer Mischung aus zwei oder mehreren Amidinen der Formel (I)



wobei  $R_5$  = Wasserstoff und  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , und  $R_4$  jeweils gleiche oder verschiedene Reste sind, wobei  $R_1$  und  $R_3$  Wasserstoff oder ein Alkylrest oder ein Arylrest sind und  $R_2$  und  $R_4$  ein Alkylrest oder ein Arylrest sind.

Bevorzugt ist der Zink-Amidin-Komplex entweder herstellbar durch Umsetzung von 1,0 Molen eines oder mehrerer Zink(II)biscarboxylate mit 0,1 bis 1,8 Molen, besonders bevorzugt mit 0,1 bis 1,5 Molen und ganz besonders bevorzugt mit 0,5 bis 1,0 Molen eines Amidins der Formel (I) oder herstellbar durch Umsetzung von 1,0 Molen eines oder mehrerer Zink(II)biscarboxylate mit 0,1 bis 1,8 Molen, besonders bevorzugt mit 0,1 bis 1,5 Molen und ganz besonders bevorzugt mit 0,5 bis 1,0 Molen einer Mischung aus zwei oder mehreren Amidinen der Formel (I).

Besonders bevorzugt ist der Katalysator (D) herstellbar durch Umsetzung von 1,0 Molen eines Zink(II)biscarboxylates mit 0,1 bis 1,8 Molen, besonders bevorzugt mit 0,1 bis 1,5 Molen und ganz besonders bevorzugt mit 0,5 bis 1,0 Molen eines Amidins der Formel (I).

Die Reste R<sub>2</sub> und R<sub>4</sub> sind bevorzugt gleiche oder verschiedene acyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste und/oder gleiche oder verschiedene Arylreste. Bevorzugt sind die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene acyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste und/oder gleiche oder verschiedene Arylreste. Die Alkylreste können jeweils ggf. vorliegen als Ester, Ether, Etherester und Ketone. Die Arylreste können substituiert sein mit aliphatischen Estern, Ethern, Etherestern und Ketonen oder als aromatische Ester, Ether, Etherester und Ketone vorliegen.

Besonders bevorzugt sind die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, und R<sub>4</sub> jeweils gleiche oder verschiedene acyclische aliphatische Reste, ganz besonders bevorzugt weisen diese Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, und R<sub>4</sub> eins bis vier Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt sind die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, und R<sub>4</sub> Methylreste.

Bevorzugte Zink-Amidin-Komplexe (D) sind außerdem solche, bei denen der Carboxylat-Rest des Zink-Amidin-Komplexes (D) ausgewählt ist aus der Gruppe der Carboxylat-Reste von aliphatischen linearen und/oder verzweigten, ggf. substituierten Monocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und/oder von aromatischen, ggf. substituierten Monocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen im Arylrest. Der Carboxylatrest bestimmt weitgehend die Löslichkeit des resultierenden

Komplexes in den eingesetzten Lackkomponenten. Ganz besonders bevorzugt werden daher in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen Zink-Amidin-Komplexe eingesetzt, die durch Umsetzung von 1,0 Molen Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) mit 0,5 bis 1,5 Molen eines Amidins (I) erhältlich sind.

Besonders bevorzugt sind Beschichtungsmittelzusammensetzungen, die als Komponente (D)  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(\text{acetat})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(\text{formiat})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(\text{benzoat})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(2\text{-Ethylhexanoat})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(\text{octoat})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(\text{formiat})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(\text{acetat})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(\text{benzoat})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(2\text{-Ethylhexanoat})_2$  und/oder  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(\text{octoat})_2$ , bevorzugt  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(2\text{-Ethylhexanoat})_2$  und/oder  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(\text{octoat})_2$  und/oder  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(2\text{-Ethylhexanoat})_2$  und/oder  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(\text{octoat})_2$  enthalten, wobei jeweils  $x \geq 2,5$ , insbesondere  $x = 3,0$  bis 4,0, ist. Ganz besonders bevorzugt sind Beschichtungsmittelzusammensetzungen, die als Komponente (D)  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(2\text{-Ethylhexanoat})_2$  und/oder  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(\text{octoat})_2$  enthalten, wobei jeweils  $x \leq 1,8$  insbesondere  $x = 0,5$  bis 1,5 ist.

Die Umsetzung des bzw. der Zink(II)biscarboxylate mit dem bzw. den Amidin(en) (I) erfolgt üblicherweise in einem Lösemittel. Als Lösemittel kommen hierbei insbesondere solche Lösemittel zum Einsatz, die eine ausreichende Löslichkeit der Zink(II)biscarboxylate und der Zink-Amidine ermöglichen und frei von gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen sind. Beispiele für solche Lösemittel sind die bereits bei der Polyisocyanatgruppen-haltigen Verbindung (B) aufgeführten Lösemittel (L).

Die Umsetzung des bzw. der Zink(II)biscarboxylate mit dem bzw. den Amidin(en) (I) kann auch in der Polyhydroxylgruppen-haltigen Komponente (A) und/oder in den als Komponente (C) aufgeführten niedermolekularen Alkoholen, ggf. im Gemisch mit weiteren Lösemitteln - wie insbesondere den gerade aufgeführten Lösemitteln (L) - erfolgen.

Es ist auch möglich, die Umsetzung des bzw. der Zink(II)biscarboxylate mit dem bzw. den Amidin(en) (I) in der Gesamtmasse der Lackkomponente (K-I), enthaltend die hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (A) und ggf. (C), ggf. das Lösemittel und ggf. ein oder mehrere der unten aufgeführten Lackadditive (F), durchzuführen.

Die Umsetzung des bzw. der Zink(II)biscarboxylate mit dem bzw. den Amidin(en) (I) erfolgt üblicherweise bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur von bis zu 100°C. Dabei wird in der Regel das Zink(II)biscarboxylat in dem Lösemittel bzw. der hydroxylgruppenhaltigen Verbindung (A) und/oder (C) - wie gerade beschrieben - vorgelegt und die Amidinverbindung, ggf. gelöst in einem der genannten Lösemittel, langsam zugetropft. Die entstehende Wärmeentwicklung wartet man ab und röhrt dann die Mischung noch weiter 2 Stunden bei mindestens 60°C.

Zusätzlich ist es möglich, insbesondere dann, wenn es sich bei den Beschichtungsmittelzusammensetzungen um 2-komponentige Beschichtungsmittelzusammensetzungen handelt, die aktive Katalysatorverbindung (D) in situ herzustellen. Dazu wird eine entsprechende Menge des Amidins oder der Amidine in der das hydroxylgruppenhaltige Bindemittel (A) und ggf. (C) enthaltenden Lackkomponente (K-I) und eine entsprechende Menge des Zink(II)biscarboxylates in der die Polyisocyanatgruppen-haltige Verbindung (B) enthaltenden Lackkomponente (K-II) gelöst. Beim Mischen der beiden Lackkomponenten vor der Applikation wird dann der Zink-Amidin-Komplex in-situ in der Beschichtungsmittelzusammensetzung gebildet.

### **Monomere Aromatische Carbonsäure (S)**

Zur weiteren Verbesserung der Montagefestigkeit der Beschichtungen ist es ferner bevorzugt, dass die Beschichtungsmittelzusammensetzung mindestens eine monomere aromatische, ggf. substituierte Carbonsäure (S) enthält, deren Carboxylgruppe in Konjugation zu einem  $\pi$ -Elektronensystem steht. Dabei kann die Anzahl der Carboxylgruppen variieren, wobei die Carbonsäuren bevorzugt eine Carboxylgruppe aufweisen. Bevorzugt weisen die monomeren aromatischen, ggf. substituierten Carbonsäuren ein Molekulargewicht < 500 g/mol, besonders bevorzugt < 300 g/mol, auf. Bevorzugt werden monomere aromatische, ggf. substituierte

Carbonsäuren eingesetzt, die einen pK<sub>s</sub>-Wert von 2 bis 5 aufweisen. Der pK<sub>s</sub>-Wert entspricht dem pH-Wert am Halbäquivalentspunkt, wobei das Lösungsmittel vorzugsweise Wasser ist. Sollte für eine Säure die Angabe eines pK<sub>s</sub>-Wertes in Wasser nicht möglich sein, so wird als Medium vorzugsweise DMSO gewählt oder aber ein anderes geeignetes Medium, in dem die Säure löslich ist.

Geeignet sind monomere aromatische Mono- und Polycarbonsäuren, die entsprechenden Alkyl- und Aryl-substituierten aromatischen Mono- und Polycarbonsäuren sowie die entsprechenden hydroxylgruppenhaltigen aromatischen Mono- und Polycarbonsäuren, wie beispielsweise Phthalsäure und Terephthalsäure, Alkyl- bzw. Aryl-substituierte Phthalsäure und Terephthalsäure, Benzoesäure und Alkyl- bzw. Aryl-substituierte Benzoesäure, aromatische Carbonsäuren mit weiteren funktionellen Gruppen wie Salicylsäure und Acetylsalicylsäure, Alkyl- bzw. Aryl-substituierte Salicylsäure oder Isomere davon, mehrkernige aromatische Carbonsäuren, wie die Isomeren der Naphthalincarbonsäure und deren Derivate.

Bevorzugt enthält die Beschichtungsmittelzusammensetzung als monomere aromatische Carbonsäure (S) Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, Salicylsäure und/oder Acetylsalicylsäure, besonders bevorzugt Benzoesäure.

**Die Kombination der Komponenten (A), (B), ggf. (C), (D) und (S) sowie weitere Komponenten der Beschichtungsmittelzusammensetzungen**

Handelt es sich um einkomponentige Beschichtungsmittelzusammensetzungen, so werden Polyisocyanatgruppen-haltige Verbindungen (B) gewählt, deren freie Isocyanatgruppen mit Blockierungsmitteln blockiert sind. Beispielsweise können die Isocyanatgruppen mit substituierten Pyrazolen, insbesondere mit Alkyl-substituierten Pyrazolen, wie 3-Methylpyrazol, 3,5-Dimethylpyrazol, 4-Nitro-3,5-dimethylpyrazol, 4-Bromo-3,5-dimethylpyrazol u. Ä. blockiert werden. Besonders bevorzugt werden die Isocyanatgruppen der Komponente (B) mit 3,5-Dimethylpyrazol blockiert.

Bei den erfindungsgemäß besonders bevorzugten 2-komponentigen (2K) Beschichtungsmittelzusammensetzungen wird kurz vor der Applikation des

Beschichtungsmittels eine Lackkomponente, enthaltend die Polyhydroxylgruppen-haltige Verbindung (A) sowie weitere nachfolgend beschriebene Komponenten, mit einer weiteren Lackkomponente, enthaltend die Polyisocyanatgruppen-haltige Verbindung (B) sowie gegebenenfalls weitere der nachfolgend beschriebenen Komponenten in an sich bekannter Weise vermischt, wobei in der Regel die Lackkomponente, die die Verbindung (A) enthält, den Katalysator (D) sowie einen Teil des Lösemittels enthält.

Die Polyhydroxykomponente (A) kann in einem geeigneten Lösemittel vorliegen. Geeignete Lösemittel sind solche, die eine ausreichende Löslichkeit der Polyhydroxykomponente ermöglichen. Beispiele für solche Lösemittel sind die bereits bei der Polyisocyanatgruppen-haltigen Verbindung (B) aufgeführten Lösemittel (L).

Die Gewichtsanteile des Polyols (A) und ggf. (C) und des Polyisocyanates (B) werden vorzugsweise solchermaßen gewählt, dass das molare Äquivalentverhältnis der Hydroxylgruppen der Polyhydroxylgruppen-haltigen Verbindung (A) plus ggf. (C) zu den Isocyanatgruppen der Komponente (B) zwischen 1:0,9 und 1:1,5, bevorzugt zwischen 1:0,9 und 1:1,1 besonders bevorzugt zwischen 1:0,95 und 1:1,05, liegt.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß Beschichtungsmittelzusammensetzungen eingesetzt, die von 30 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 50 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, mindestens einer Polyhydroxylgruppen-haltigen Verbindung (A), insbesondere mindestens eines Polyhydroxylgruppen-haltigen Polyacrylates (A) und/oder mindestens eines Polyhydroxylgruppen-haltigen Polymethacrylates (A), enthalten.

Ebenfalls bevorzugt werden erfindungsgemäß Beschichtungsmittelzusammensetzungen eingesetzt, die von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, der Polyisocyanatgruppen-haltigen Verbindung (B) enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen außerdem mindestens einen Zink-Amidin-Komplex (D) in einer solchen Menge, dass der Metallgehalt des Zink-Amidin-Komplexes, jeweils bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, zwischen 35 und 2000 ppm, bevorzugt zwischen 35 und 1000 ppm und besonders bevorzugt zwischen 100 und 1000 ppm, liegt.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen außerdem 0 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 5,0 Gew.-%, mindestens einer aromatischen Carbonsäure (S), wobei die Gew.-%-Angaben jeweils bezogen sind auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung.

Unter Bindemittelanteil ist jeweils der in Tetrahydrofuran (THF) lösliche Anteil der Beschichtungsmittelzusammensetzung vor der Vernetzung zu verstehen. Dazu wird eine kleine Probe (P) gewogen, in der 50- bis 100-fachen Menge THF gelöst, unlösliche Bestandteile werden abfiltriert, das THF abgedamft und daran anschließend der Festkörper der zuvor in THF gelösten Bestandteile bestimmt, indem für 60 Minuten bei 130°C getrocknet wird, im Exsikkator abgekühlt wird und dann erneut gewogen wird. Der Rückstand entspricht dem Bindemittelgehalt der Probe (P).

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen sind bevorzugt nichtwässrige Beschichtungsmittel und können Lösemittel enthalten oder als lösemittelfreie Systeme formuliert sein. Beispiele für geeignete Lösemittel sind die bereits bei der Polyhydroxylgruppen-haltigen Verbindung (A) und ggf. (C) und bei der Polyisocyanatgruppen-haltigen Verbindung (B) aufgeführten Lösemittel (L). Das bzw. die Lösemittel werden in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen bevorzugt in einer solchen Menge eingesetzt, dass der Festkörpergehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% beträgt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, eines oder mehrerer Aminoplastharze und/oder eines oder mehrerer Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine (E) enthalten.

Beispiele für geeignete Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine sind in der US-A-4 939 213, der US-A- 5 084 541 und der EP-A-0 624 577 genannt.

Beispiele für geeignete Aminoplastharze (E) sind alle im Bereich der Lackindustrie üblicherweise eingesetzten Aminoplastharze, wobei über die Reaktivität des Aminoplastharzes die Eigenschaften der resultierenden Beschichtungsmittel gesteuert werden können. Es handelt sich um Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder bevorzugt vollständig mit Alkoholen verethert sind. Es werden insbesondere mit niedrigen Alkoholen veretherte Aminoplastharze eingesetzt. Bevorzugt werden mit Methanol und/oder Ethanol und/oder Butanol veretherte Aminoplastharze, beispielsweise in dem Handel unter den Bezeichnungen Cymel®, Resimene®, Maprenal® und Luwipal® erhältlichen Produkte, eingesetzt.

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

Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Bindemittelmischung bzw. die erfindungsgemäße Beschichtungsmittelzusammensetzung mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv (F) in wirksamen Mengen, d.h. in Mengen vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 25 Gew.-% und insbesondere bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, enthalten.

Beispiele geeigneter Lackadditive (F) sind:

- insbesondere UV-Absorber;
- insbesondere Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- Radikalfänger;
- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- von den Komponenten (A) und (C) verschiedene Reaktivverdünner, insbesondere Reaktivverdünner, die erst durch Reaktion mit weiteren Bestandteilen bzw. Wasser reaktiv werden, wie beispielsweise Incozol® oder Asparaginsäureester
- von den Komponenten (A) und (C) verschiedene Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;
- Haftvermittler;
- Verlaufsmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- Füllstoffe wie beispielsweise Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- von den Komponenten (A) und (C) verschiedene rheologiesteuern Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten Additive; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile®; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäure-anhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;

- Flammschutzmittel.

Besonders bevorzugt sind Beschichtungsmittelzusammensetzungen, die 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, mindestens eines Polyhydroxylgruppen-haltigen Polyacrylates (A) und/oder mindestens eines Polyhydroxylgruppen-haltigen Polymethacrylates (A),

25 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, der Polyisocyanatgruppen-haltigen Verbindung (B)

0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, der hydroxylgruppen-haltigen Komponente (C)

0,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, mindestens einer aromatischen Carbonsäure (S)

0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, eines oder mehrerer Aminoplastharze und/oder eines oder mehrerer Tris(Alkoxy carbonyl amino)Triazine (E) und

0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, mindestens eines üblichen und bekannten Lackadditivs (F)

und

mindestens einen Zink-Amidin-Komplex (D) in einer solchen Menge enthalten, dass der Metallgehalt des Zink-Amidin-Komplexes, jeweils bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung, zwischen 100 und 1000 ppm liegt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die erfindungsgemäße Bindemittelmischung bzw. die erfindungsgemäße Beschichtungsmittelzusammensetzung noch weitere Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten und zur Herstellung pigmentierter Topcoats bzw. pigmentierter Undercoats oder Füller, insbesondere pigmentierter Topcoats, dienen. Die dafür eingesetzten Pigmente und/oder Füllstoffe sind dem Fachmann bekannt. Die Pigmente werden

üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, dass das Pigment-zu-Bindemittel-Verhältnis zwischen 0,05 : 1 und 1,5 : 1 liegt, jeweils bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittelzusammensetzung.

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

Die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen 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, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

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

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

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

Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 20 bis 200°C während einer Zeit von 1 min bis zu 10 h, wobei bei niedrigen Temperaturen auch längere Härtezeiten zur Anwendung kommen können. Für die Automobilreparaturlackierung und für die Lackierung von Kunststoffteilen sowie die Lackierung von Nutzfahrzeugen werden dabei üblicherweise niedrigere Temperaturen angewandt, die bevorzugt zwischen 20 und 80°C, insbesondere zwischen 20 und 60°C liegen.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen eignen sich hervorragend als dekorative, schützende und/oder effektgebende, Beschichtungen und Lackierungen von Karosserien von Fortbewegungsmitteln (insbesondere Kraftfahrzeuge, wie Fahrräder, Motorräder, Busse, LKW oder PKW) oder von Teilen hiervon; von Bauwerken im Innen- und Außenbereich; von Möbeln, Fenstern und Türen; von Kunststoffformteilen, insbesondere CDs und Fenster; von industriellen Kleinteilen, von Coils, Containern und Emballagen; von weißer Ware; von Folien; von optischen, elektrotechnischen und mechanische Bauteilen sowie von Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen können daher beispielsweise auf ein ggf. vorbeschichtetes Substrat aufgebracht werden, wobei die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sowohl pigmentiert als auch unpigmentiert sein können. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen und Lackierungen, insbesondere die Klarlackierungen, in dem technologisch und ästhetisch besonders anspruchsvollen Gebiet der Automobilserienlackierung (OEM) und zur Beschichtung von Kunststoff-Anbauteilen für Pkw-Karosserien, insbesondere für Karosserien von Pkw der Oberklasse, wie z. B. für die Herstellung von Dächern, Heckklappen, Motorhauben,

Kotflügeln, Stoßstangen, Spoilern, Schwellern, Schutzleisten, seitlichen Verkleidungen u.Ä., sowie der Automobilreparaturlackierung und der Lackierung von Nutzfahrzeugen, wie beispielsweise von Lastkraftfahrzeugen, kettenbetriebenen Baufahrzeugen, wie z.B. Kranfahrzeuge, Radladern und Betonmischern, Omnibussen, Schienenfahrzeugen, Wasserfahrzeugen, Fluggeräten sowie landwirtschaftlichen Geräten wie Traktoren und Mähdreschern, und Teilen hiervon eingesetzt.

Die Kunststoffteile bestehen üblicherweise aus ASA, Polycarbonaten, Blends aus ASA und Polycarbonaten, Polypropylen, Polymethylmethacrylaten oder schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylaten, insbesondere aus Blends aus ASA und Polycarbonaten, bevorzugt mit einem Polycarbonatanteil > 40%, insbesondere > 50%, verwendet.

Unter ASA werden dabei im Allgemeinen schlagzähmodifizierte Styrol/Acrylnitril-Polymerate verstanden, bei denen Ppropfcopolymerate von vinylaromatischen Verbindungen, insbesondere Styrol, und von Vinylcyaniden, insbesondere Acrylnitril, auf Polyalkylacrylatkautschuken in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und Acrylnitril, vorliegen.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen in mehrstufigen Beschichtungsverfahren eingesetzt, insbesondere bei Verfahren, bei dem auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat zunächst eine pigmentierte Basislackschicht und danach eine Schicht mit der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzung aufgetragen werden. Gegenstand der Erfindung sind daher auch effekt- und/oder farbgebende Mehrschichtlackierungen aus mindestens einer pigmentierten Basislackschicht und mindestens einer darauf angeordneten Klarlackschicht, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Klarlackschicht aus der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzung hergestellt worden ist.

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

beispielsweise in der EP-A-0 692 007 und in den dort in Spalte 3, Zeilen 50ff. angeführten Dokumenten beschrieben. Bevorzugt wird der aufgebrachte Basislack zunächst getrocknet, das heißt dem Basislackfilm wird in einer Abdunstphase wenigstens ein Teil des organischen Lösemittels beziehungsweise des Wassers entzogen. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C. Nach der Trocknung wird die erfindungsgemäße Beschichtungsmittelzusammensetzung aufgebracht. Anschließend wird die Zweischichtlackierung bevorzugt unter bei der Automobilserienlackierung angewandten Bedingungen bei Temperaturen von 20 bis 200°C während einer Zeit von 1 min bis zu 10 h eingebrannt, wobei bei den für die Automobilreparaturlackierung angewandten Temperaturen, die im Allgemeinen zwischen 20 und 80°C, insbesondere zwischen 20 und 60°C liegen, auch längere Härtzeiten zur Anwendung kommen können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße Beschichtungsmittelzusammensetzung als transparenter Klarlack zur Beschichtung von Kunststoffsubstraten, insbesondere von Kunststoff-Anbauteilen, eingesetzt. Die Kunststoffanbauteile werden bevorzugt ebenfalls in einem mehrstufigen Beschichtungsverfahren beschichtet, bei dem auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes oder ein zur besseren Haftung der nachfolgenden Beschichtungen vorbehandeltes Substrat (z.B. Beflammen, Corona- oder Plasma-Behandlung des Substrats) zunächst eine pigmentierte Basislackschicht und danach eine Schicht mit der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzung aufgetragen werden.

## Beispiele

### Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie wurde bei 40°C mit einer Hochdruckflüssigkeitschromatographie-Pumpe und einem Brechungsindexdetektor durchgeführt. Als Elutionsmittel wurde Tetrahydrofuran mit einer Elutionsgeschwindigkeit von 1 mL/min verwendet. Die Kalibrierung wurde mittels Polystyrol-Standards durchgeführt. Das zahlenmittlere Molekulargewicht Mn, das gewichtsmittlere Molekulargewicht Mw und Mp wurden bestimmt, wobei sich der Polymolekularitätsindex Mp berechnet aus  $M_p = M_w/M_n$ .

## Hydroxylzahl

Die Hydroxylzahl wird über den eingesetzten Anteil an OH-funktionellen Komponenten berechnet und in mg KOH pro Gramm Festharz angegeben.

## Festkörperbestimmung

Ca. 1 g Probe werden in einem Weißblechdeckel eingewogen. Nach Zugabe von ca. 3 ml Butylacetat wird die Probe im Trockenschrank für 60 Minuten bei 130°C getrocknet, im Exsikkator abgekühlt, und dann zurückgewogen. Der Rückstand entspricht dem Festkörperanteil.

## Bindemittelgehaltbestimmung

Unter Bindemittelanteil ist jeweils der in Tetrahydrofuran (THF) lösliche Anteil der Beschichtungsmittelzusammensetzung vor der Vernetzung zu verstehen. Dazu wird eine kleine Probe (P) gewogen, in der 50- bis 100-fachen Menge THF gelöst, unlösliche Bestandteile werden abfiltriert, das THF abgedampft und daran anschließend der Festkörper der zuvor in THF gelösten Bestandteile bestimmt, indem für 60 Minuten bei 130°C getrocknet wird, im Exsikkator abgekühlt wird und dann erneut gewogen wird. Der Rückstand entspricht dem Bindemittelgehalt der Probe (P).

## Klebfreiheit mittels Zapon-Tack Test (ZTT):

Ein Aluminiumstreifen mit einer Dicke von ca. 0,5 mm, einer Breite von 2,5 cm und einer Länge von ca. 11 cm wird so in einem 110° Winkel gebogen, dass eine Fläche von 2,5 X 2,5 cm entsteht. Die lange Seite des Bleches wird nach weiteren 2,5 cm um ca. 15° so gebogen, dass das Blech durch ein auf der quadratischen Fläche zentriert platziertes Gewicht von 5 g gerade in Balance gehalten wird. Zur Messung der Klebfreiheit nach ZTT wird das gebogene Blech auf dem Lackfilm platziert und für 30 s mit einem Gewicht von 100g beschwert. Nach Entfernung des Gewichtes wird der Lack als klebfrei angesehen, wenn der Blechwinkel innerhalb von 5 s umfällt. Der Test wird in Abständen von 15 Minuten wiederholt. Vor Einsatz des Tests wird die Klebrigkeit des Lackfilms qualitativ durch Berührung beurteilt. Bei Prüfungen mit erhöhter Temperatur werden die Prüftafeln vor Beginn der Prüfung zur Abkühlung 10 Minuten bei Raumtemperatur gelagert.

**Print-Test:**

Der Lackfilm wird mittels 100µm-Rakel auf eine Glastafel aufgezogen. Nach Trocknung 15 Minuten bei 60°C wird innerhalb von 10 Minuten nach Entnahme aus dem Ofen die Glastafel auf eine handelsüblichen Laborwaage aufgelegt. Mittels Daumendruck wird der Film dann für 20 s mit einem Gewicht von 2 kg belastet. Diese Prüfung wird alle 10 Minuten wiederholt. Bei offensichtlich noch weichem oder klebrigem Lackfilm wird zunächst abgewartet, bis der Lackfilm eine ausreichende Klebefreiheit und Härte erreicht hat. Die Auswertung der Versuche wird nach einer Lagerzeit von 24 Stunden vorgenommen. Dazu wird die Lackoberfläche mit einer wässrigen Tensidlösung (handelsübliches Spülmittel) und einem weichen Tuch abgewaschen um Fettmarkierungen zu eliminieren. Es wird immer gegen einen Standard gemessen. Der Lack wird als in Ordnung angesehen, wenn kein Daumenabdruck auf dem Lackfilm sichtbar ist. Diese Prüfung ist ein Maß für die Montagefestigkeit von Reparatlackierungen, d.h. je früher der Lackfilm seine Montagefestigkeit nach forciertener Trocknung erreicht hat, um so eher kann mit Montagearbeiten (bzw. Demontagearbeiten von Abklebungen) an der reparierten Karosserie begonnen werden.

**Drying recorder:**

Auf Glastafeln der Dimension 280 mm x 25 mm wird der Lack mit Hilfe eines 100µ Kastenrakels aufgezogen. Mit Hilfe des Byk-Dry-time Recorders werden bei Raumtemperatur (20 – 23°C) und einer relativen Luftfeuchte von 40 bis 60% Nadeln mit einer definierten Geschwindigkeit über den Film gezogen. Dabei werden 3 verschiedene Phasen sowie die Gesamtlänge (=summe aus Phase1 + Phase 2 + Phase 3) der Spur beurteilt.

Phase 1: Die Nadelspur läuft wieder zu

Phase 2: Die Nadelspur führt zu einer tiefgehenden Furche im Lackfilm

Phase 3: Die Nadel verletzt den Film nur oberflächlich

Die Beurteilung wird immer gegen einen Standard vorgenommen.

**Potlife:**

Dazu wird die Viskosität bei Raumtemperatur einer Lackprobe im DIN4 Auslaufbecher gemessen. Zuvor wird die Probe auf eine Auslaufviskosität von 19 –

20 Sekunden im DIN4 Becher eingestellt. Danach wird in geeigneten Zeitabständen der Viskositätsanstieg bestimmt. Sobald die Probe ihre Anfangsviskosität verdoppelt hat, ist das Potlife-Limit erreicht.

**Pendelhärte:**

Die Härte der Lackfilme wird mittels Pendeldämpfung nach Koenig gemäß DIN 53157 bestimmt. Angegeben sind die Pendelschläge.

**WOM-Test (Vergilbung)**

Auf 2 Prüftafeln wird ein handelsüblicher 2K-PUR Autoreparaturfüller und darauf ein Glasurit Wasserbasislack der Reihe 90 der Firma BASF Coatings GmbH, Farbton Silber, mit dem zu prüfenden Klarlack des Beispiels 1 und des Vergleichsbeispiels V2 mit einer Schichtdicke von 30 – 40 µm beschichtet. Eine dieser Prüftafeln wird nach der Norm SAE J2527 -04 (WOM-Test) bewittert. Nach zuvor festgelegten Zeitabständen wird die Tafel aus dem Bewitterungsgerät entnommen, vermessen mit dem Mehrwinkelfarbmessgerät BYK-mac Firma BYK-Gardner GmbH, D-82538 Geretsried und Berechnung nach DIN 6174 mit Absolutwerten und wiederum im Bewitterungsgerät belastet. Die Vergilbung wird beurteilt gegen eine mitlaufende Standard-Beschichtung auf Basis Zinn enthaltender Katalysatoren.

**Stammlack:**

86,4g eines styrolhaltigen Polyacrylates (62%ig in Solventnaptha®/Ethoxyethylpropionat/Methylisobutylketon (20/46/34)) mit einem Molekulargewicht von 1600 – 2200 (Mn) und 4000 – 5000 (Mw), einer gemessenen Säurezahl von 12-16 mg KOH/g, einer berechneten OH-Zahl (OHZ) von ca 130 mg KOH/g (Festharz) und einer Viskosität der 60%igen Lösung in Butylacetat von 200 – 400 mPa.s, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter (Brookfield CAP 2000, Spindel 3, 1000RPM), werden mit 6,4 g Methylisobutylketon, 2,2 g eines handelsüblichen Lichtschutzmittelgemisches bestehend aus UV- und HALS Lichtschutzmittel sowie 0,15 g eines handelsüblichen Verlaufsmittels auf Basis eines Polyacrylates zu einer homogenen Mischung verrührt. Zu dieser Mischung wird, sofern angegeben, der entsprechende Katalysator unter Röhren zugemischt. Bei Einsatz von Benzoesäure wird diese unter Röhren als Feststoff im Stammlackgemisch aufgelöst. Zur

Viskositätseinstellung werden nochmals 1,0 Teile Methylisobutylketon und 2,80 Teile Butylacetat zugesetzt.

### **Härterlösung:**

In einer Mischung von 5,17 Teilen Xylol, 7,48 Teilen Butylacetat, 1,506 Teilen Ethylethoxypropionat, 7,03 Teilen Methylisobutylketon sowie 0,3 Teilen eines handelsüblichen Verlaufsmittels auf Basis einer Polyacrylates (55%ig in Solventnaphtha®) werden 28,1 g trimerisiertes, Isocyanuratgruppen aufweisendes Hexamethylendiisocyanat (HDI) mit einem Isocyanatgehalt von 22,0 %, bezogen auf das lösemittelfreie trimerisierte Hexamethylendiisocyanat, gelöst.

### **Katalysatoren:**

#### **Katalysator K1**

60,27 g Zink(II)-bis(2ethylhexanoat) (0,171 mol) werden in 20,0g Butylacetat gelöst. Dazu lässt man langsam 19,73 g 1,1,3,3 Tetramethylguanidin (0,171 mol) zutropfen. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch weitere 20 Minuten bei RT°C gerührt.

#### **Katalysator K2**

48,34 g Zink(II)-bis(2ethylhexanoat) (0,137 mol) werden in 20 g Butylacetat gelöst. Dazu lässt man langsam 31,656 g 1,1,3,3 Tetramethylguanidin (0,275 mol) zutropfen. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch weitere 20 Minuten bei RT°C gerührt.

### **Versuchsdurchführung:**

Zusätzliche Komponenten wie Benzoesäure und Katalysatorlösungen werden im Stammlack aufgelöst. Nach leichtem Rühren erhält man klare Lösungen. Zur Versuchsdurchführung wird der Stammlack vorgelegt und der Härter zugegeben. Die Lösung wird durch Rühren homogenisiert. Für die Viskositätsmessungen wird auf die angegebene Viskosität durch Lösemittelzugabe eingestellt. Für die Glasauflüge verzichtet man auf die Einstellung der Viskosität.

Zur Trocknungsprüfung wird der Lackfilm auf Glastafeln mittels eines 100 µm Kastenrakels aufgezogen, so dass eine Filmschichtdicke von 30 – 35 µm erreicht wird. Für die Prüfung der Pendelhärte wird der Film auf Glastafeln aufgegossen, vor Bestimmung der Filmhärte nach Koenig wird die Schichtdicke des aufgezogenen Films am Ritz (DIN 50933) bestimmt. Für die Prüfungen mittels Drying Recorder werden die Proben ebenfalls mit einem 100 µm Kastenrakel auf geeignete Glasstreifen von ca 300 mm Länge und ca 25 mm Breite aufgezogen; die damit erreichten Schichtdicken liegen bei 30 – 35 µm.

### **Beispiele 1 und 2 sowie Vergleichsbeispiele V1 und V2**

Zunächst wurden die Beschichtungsmittel der Beispiele 1 und 2 mit gleicher Menge an gleichem Zink-Amidin-Komplex, aber einmal mit Benzoësäure (Beispiel 1) und einmal ohne Benzoësäure (Beispiel 2) hergestellt. Im Vergleichsbeispiel V1 wurde zunächst eine Beschichtungsmittelzusammensetzung auf Basis zinnhaltiger Katalysatoren hergestellt. Weiterhin wurde das Beschichtungsmittel des Vergleichsbeispiels V2 analog der WO06/022899 mit dem Zn(1,1,3,3-Tetramethylguanidin)<sub>2</sub>(2-Ethylhexanoat)<sub>2</sub>-Komplex und ohne aromatische Carbonsäure hergestellt. Die Zusammensetzung dieser Beschichtungsmittel der Beispiele 1 und 2 und der Vergleichsbeispiele V1 und V2 sowie die Prüfergebnisse der resultierenden Beschichtungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel der Beispiele 1 und 2 und der Vergleichsbeispiele V1 und V2 sowie die Prüfergebnisse der resultierenden Beschichtungen

	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>
Stammlack	98,97	98,97	98,97	98,97
DIBUTYLZINNDILAURAT			0,06	
Benzoesäure	2,41		1,5	
Katalysator K2				0,25
Katalysator K1	0,2	0,2		
Härterlösung	49,58	49,58	49,58	49,58
Metallgehalt <sup>1)</sup> [ppm]	275	275	140	275
<b>Potlife DIN 4 [s]<sup>2)</sup></b>				
direkt	19	21	19	21
nach 1h	24	25	23	26
nach 2h	31	32	36	30
nach 3h	51	37	78	39
<b>ZAPON-Tack</b>				
30'60°C/ 10'RT [min] <sup>3)</sup>	15	265	0	280
<b>Pendeldämpfung</b>				
23°C RT nach 1d <sup>4)</sup>	94	72	39	74
23°C RT nach 7d <sup>4)</sup>	134	138	69	133
30'60°C nach 1d <sup>5)</sup>	98	95	64	112
30'60°C nach 7d <sup>5)</sup>	145	149	83	148
<b>Drying Recorder</b> <sup>6)</sup>				
Gesamtlänge [cm]	17,3	26,6	17,2	25,2
Phase 1 [cm]	5,5	7	4,4	6,9
Phase 2 [cm]	7	12,1	6,5	11,2
Phase 3 [cm]	4,8	7,1	6,3	7,1
<b>Print - Test - 15 min 60°C /10</b>				
<b>min RT</b> <sup>7)</sup> [min]	60	340	80	340

### Erläuterungen zu Tabelle 1

- <sup>1)</sup> angegeben ist die Katalysatormenge K1 bzw. K2 in ppm Metallgehalt, bezogen auf den Bindemittelanteil der Beschichtungsmittelzusammensetzung
- <sup>2)</sup> angegeben ist die im DIN4 Auslaufbecher bei Raumtemperatur gemessene Viskosität der Beschichtungsmittelzusammensetzung direkt nach Herstellung sowie nach 1, 2, und 3 Stunden nach dessen Herstellung
- <sup>3)</sup> Messung der Klebfreiheit mit dem Zapon-Tack Test nach Härtung der Beschichtung 30 min bei 60°C und Beginn der Prüfung nach Lagerung der Tafeln für 10 Minuten bei Raumtemperatur
- <sup>4)</sup> Messung der Pendelhärte nach Lagerung der Beschichtung 1 bzw. 7 Tage bei Raumtemperatur
- <sup>5)</sup> Messung der Pendelhärte nach Härtung der Beschichtung für 30 min bei 60°C und anschließende Lagerung der Beschichtung 1 bzw. 7 Tage bei Raumtemperatur
- <sup>6)</sup> angegeben ist die Gesamtlänge der Kratzspur in cm sowie die Länge der Kratzspur in cm jeweils nach Phase 1, 2 und 3
- <sup>7)</sup> angegeben ist die Zeit in Minuten, nach der der Abdruck im Print Test nach Trocknung für 15 min 60°C und anschließender Lagerung der Tafeln für 10 Minuten bei Raumtemperatur nicht mehr sichtbar ist

### Diskussion der Prüfergebnisse

Der Vergleich der Ergebnisse der Pendeldämpfung und des Drying Recorders für die Beispiele 1 und 2 mit den Ergebnissen des Vergleichsbeispiels V1 zeigt, dass die Durchhärtung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel mit der Durchhärtung der herkömmlichen Beschichtungsmittel auf Basis zinnhaltiger Katalysatoren vergleichbar ist. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzungen der Beispiele 1 und 2 haben jedoch ein deutlich verbessertes, d.h. längeres, Potlife als die herkömmlichen Beschichtungsmittelzusammensetzungen auf Basis zinnhaltiger Katalysatoren des Vergleichsbeispiels V1.

Wie der Vergleich der Print-Test Ergebnisse der Beispiele 1 und 2 mit dem Vergleichsbeispiel V1 zeigt, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel gleichzeitig durch eine relativ schnelle Aushärtung auch unter den Bedingungen der Reparatlackierung und damit eine gute Montagefestigkeit

bereits nach relativ kurzer Zeit aus, während üblicherweise ein verlängertes Potlife mit einer schlechteren, d.h. langsameren Aushärtung und somit guter Montagefestigkeit erst nach deutlich längerer Zeit erkauft wird. Dabei kann die Montagefestigkeit überraschenderweise durch Zusatz von Benzoesäure nach deutlich kürzerer Zeit erreicht werden, ohne dass hierdurch das Potlife gravierend negativ beeinflusst wird, wie der Vergleich der Beispiele 1 und 2 zeigt.

Wie die Ergebnisse des Print-Tests des Vergleichsbeispiels V2 zeigen, weisen die Beschichtungsmittel auf Basis des Zn(1,1,3,3-Tetramethylguanidin)<sub>2</sub>(2-Ethylhexanoat)<sub>2</sub>-Komplexes, aber ohne den Zusatz der Benzoesäure, eine deutlich langsamere Aushärtung unter den Bedingungen der Reparatlackierung und damit eine schlechtere Montagefestigkeit auf als die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel unter Zusatz von Benzoesäure wie im Beispiel 1.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bzw. die entsprechenden Beschichtungen mit dem Katalysator K1 zeigen gegenüber dem Beschichtungsmittel bzw. der entsprechenden Beschichtung des Vergleichsbeispiels V2 mit dem Katalysator K2 entsprechend der WO06/022899 bei vergleichbarem Metallgehalt in der Formulierung eine deutlich geringere Vergilbung. Die entsprechenden Messergebnisse der Farbmessung (nach Herstellung der Beschichtungen wurden diese vor der Farbmessung zunächst 24 h bei Raumtemperatur gelagert) mit dem Mehrwinkelfarbmessgerät BYK-mac Firma BYK-Gardner GmbH, D-82538 Geretsried und Berechnung nach DIN 6174 mit Absolutwerten dargestellt als CieLab-Werte sind in Tabelle 2 dargestellt. Die „Delta-Werte“ in Tabelle 2 sind jeweils gleich der Differenz des Farbwertes der Beschichtung des Vergleichsbeispiels V2 minus Farbwert der Beschichtung des erfindungsgemäßen Beispiels 1.

Tabelle 2: Messergebnisse der Farbmessung dargestellt als CieLab-Werte der Beschichtung des Vergleichsbeispiels V2 und der Beschichtung des erfindungsgemäßen Beispiels 1

V2	L*	a*	b*
-15	149,98	-0,89	0,18
15	136,15	-0,59	0,17
25	107,53	-0,62	-0,92
45	62,93	-0,61	-1,19
75	38,93	-0,46	-0,54
110	32,82	-0,62	-0,35
E1	L*	a*	b*
-15	145,6	-0,92	0,26
15	135,45	-0,63	0,23
25	107,37	-0,63	-0,88
45	63,4	-0,62	-1,19
75	39,49	-0,49	-0,55
110	33,26	-0,62	-0,37
Delta <sup>1)</sup>	dL <sup>1)</sup>	da <sup>1)</sup>	db <sup>1)</sup>
-15	4,38	0,03	-0,08
15	0,70	0,04	-0,06
25	0,16	0,01	-0,04
45	-0,47	0,01	0,00
75	-0,56	0,03	0,01
110	-0,44	0,00	0,02

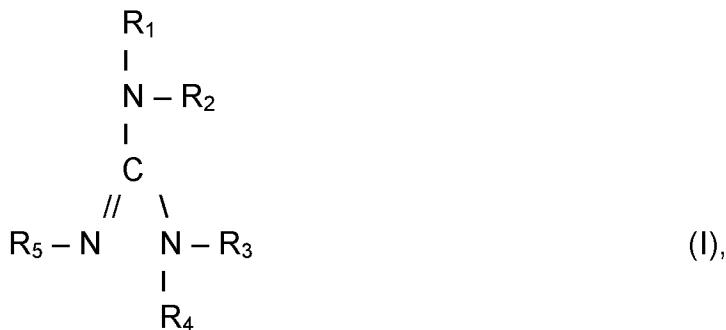
<sup>1)</sup> = jeweiliger Farbwert des Vergleichsbeispiels V2 minus Farbwert des erfindungsgemäßen Beispiels 1

Die Unterschiede in der Helligkeit lassen sich durch unterschiedliche Effektausbildung durch leichte Unterschiede im Lackauftrag durch die Handlackierung erklären. Die Beschichtung des erfindungsgemäßen Beispiels 1 zeigt

insbesondere in den Aufsichtwinkeln -15°/ 15° /25° im db-Wert (=blau-gelb-Abweichung), dass die Beschichtung des erfindungsgemäßen Beispiels 1 weniger gelbstichig ist als die Beschichtung des Vergleichsbeispiels V2.

**Patentansprüche:**

1. Beschichtungsmittelzusammensetzung enthaltend  
mindestens eine Polyhydroxylgruppen-haltige Verbindung (A),  
mindestens eine Polyisocyanatgruppen-haltige Verbindung (B) mit freien  
und/oder blockierten Isocyanatgruppen  
und  
mindestens einen Katalysator (D) auf Basis eines Zink-Amidin-Komplexes, der  
herstellbar ist durch Umsetzung von 1,0 Molen eines oder mehrerer  
Zink(II)biscarboxylate mit weniger als 2,0 Molen eines Amidins der Formel (I)  
oder mit weniger als 2,0 Molen einer Mischung aus zwei oder mehreren  
Amidinen der Formel (I)



wobei  $R_5$  = Wasserstoff und  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , und  $R_4$  jeweils gleiche oder verschiedene Reste sind, wobei  $R_1$  und  $R_3$  Wasserstoff oder ein Alkylrest oder ein Arylrest sind und  $R_2$  und  $R_4$  ein Alkylrest oder ein Arylrest sind.

2. Beschichtungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R_2$  und  $R_4$  gleiche oder verschiedene acyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste und/oder gleiche oder verschiedene Arylreste sowie die Reste  $R_1$  und  $R_3$  Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene acyclische, geradkettige oder verzweigte Alkylreste und/oder gleiche oder verschiedene Arylreste sind, bevorzugt dass die Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , und  $R_4$  acyclische aliphatische Alkylreste, besonders bevorzugt acyclische aliphatische Alkylreste mit eins bis vier Kohlenstoffatomen sowie ganz besonders bevorzugt Methylreste sind.

3. Beschichtungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Zink-Amidin-Komplex entweder herstellbar ist durch Umsetzung von 1,0 Molen eines oder mehrerer Zink(II)biscarboxylate mit 0,1 bis 1,8 Molen, bevorzugt mit 0,1 bis 1,5 Molen und besonders bevorzugt mit 0,5 bis 1,0 Molen eines Amidins der Formel (I) oder herstellbar ist durch Umsetzung von 1,0 Molen eines oder mehrerer Zink(II)biscarboxylate mit 0,1 bis 1,8 Molen, besonders bevorzugt mit 0,1 bis 1,5 Molen und ganz besonders bevorzugt mit 0,5 bis 1,0 Molen einer Mischung aus zwei oder mehreren Amidinen der Formel (I).
4. Beschichtungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Carboxylat-Rest des Zink-Amidin-Komplexes (D) ausgewählt ist aus der Gruppe der Carboxylat-Reste von aliphatischen linearen und/oder verzweigten, ggf. substituierten Monocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und/oder von aromatischen, ggf. substituierten Monocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen im Arylrest.
5. Beschichtungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmittelzusammensetzung als Komponente (D)  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(acetat)_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(formiat)_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(benzoat)_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(2\text{-Ethylhexanoat})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(octoat)_2$ ,  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(formiat)_2$ ,  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(acetat)_2$ ,  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(benzoat)_2$ ,  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(2\text{-Ethylhexanoat})_2$  und/oder  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(octoat)_2$ , bevorzugt  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(2\text{-Ethylhexanoat})_2$  und/oder  $Zn(1,1,3,3\text{-Tetramethylguanidin})_x(octoat)_2$  und/oder  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(2\text{-Ethylhexanoat})_2$  und/oder  $Zn(1,3\text{-Diphenylguanidin})_x(octoat)_2$  enthält, wobei jeweils  $x \leq 1,8$ , insbesondere  $x = 1,5$  bis 0,5, ist.
6. Beschichtungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmittelzusammensetzung min-

destens eine monomere aromatische, ggf. substituierte Carbonsäure (S), deren Carboxylgruppe in Konjugation zu einem  $\pi$ -Elektronensystem steht, enthält.

7. Beschichtungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmittelzusammensetzung als Carbonsäure (S) Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, Salicylsäure und/oder Acetylsalicylsäure, bevorzugt Benzoesäure, enthält.
8. Beschichtungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmittelzusammensetzung mindestens einen Zink-Amidin-Komplex (D) in einer solchen Menge enthält, dass der Metallgehalt des Zink-Amidin-Komplexes, jeweils bezogen auf den Bindemittelanteil der Beschichtungsmittelzusammensetzung, zwischen 35 und 2000 ppm, bevorzugt zwischen 35 und 1000 ppm und besonders bevorzugt zwischen 100 und 1000 ppm, liegt und/oder die Beschichtungsmittelzusammensetzung 0 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 5,0 Gew.-%, mindestens einer aromatischen Carbonsäure (S) enthält, wobei die Gew.-%-Angaben wiederum jeweils bezogen sind auf den Bindemittelanteil der Beschichtungsmittelzusammensetzung.
9. Beschichtungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmittelzusammensetzung als Komponente (B) mindestens eine Verbindung mit freien Isocyanatgruppen enthält und/oder dass es als Komponente (B) 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, oder 4,4'-Methylendicyclohexyldiisocyanat, die Biuret-Dimere der vorgenannten Diisocyanate und/oder die Isocyanurat-Trimere der vorgenannten Diisocyanate und/oder die asymmetrischen Trimere der vorgenannten Diisocyanate enthält.
10. Beschichtungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyhydroxylgruppen-haltige Verbindung (A) ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyacrylatpolyole, der Polymethacrylat-

polyole, der Polyesterpolyole, der Polyurethanpolyole und/oder der Polysiloxanpolyole, insbesondere aus der Gruppe der Polyacrylatpolyole und/oder der Polymethacrylatpolyole.

11. Beschichtungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmittelzusammensetzung noch ein oder mehrere, von der Komponente (A) verschiedene, hydroxylgruppenhaltige Verbindungen (C) enthält und/oder dass das molare Äquivalentverhältnis der Hydroxylgruppen der hydroxylgruppenhaltigen Verbindung (A) plus ggf. (C) zu den Isocyanatgruppen der Komponente (B) zwischen 1:0,9 und 1 :1,5, bevorzugt zwischen 1:0,9 und 1:1,1, besonders bevorzugt zwischen 1:0,95 und 1:1,05, liegt.
12. Beschichtungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es eine nicht wässrige Beschichtungsmittelzusammensetzung ist und/oder dass sie Pigmente enthält.
13. Mehrstufiges Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat eine pigmentierte Basislackschicht und danach eine Schicht aus der Beschichtungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufgetragen wird oder dass auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat eine pigmentierte oder unpigmentierte Schicht aus der Beschichtungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufgetragen wird.
14. Mehrstufiges Beschichtungsverfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass nach Auftrag der pigmentierten Basislackschicht der aufgebrachte Basislack zunächst bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird und nach dem Auftrag der Beschichtungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 bei Temperaturen zwischen 20 und 80°C, insbesondere zwischen 20 und 60°C, gehärtet wird.

15. Verwendung der Beschichtungsmittelzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Klarlack oder pigmentierter Lack für die Automobilreparaturlackierung und/oder für die Beschichtung von Automobilanbauteilen und/oder Kunststoffsubstraten und/oder Nutzfahrzeugen.
16. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 13 oder 14 für die Automobilreparaturlackierung und/oder für die Beschichtung von Kunststoffsubstraten und/oder Nutzfahrzeugen.
17. Verwendung mindestens eines Zink-Amidin-Komplexes (D), der herstellbar ist durch Umsetzung von 1,0 Molen eines oder mehrerer Zink(II)biscarboxylate mit weniger als 2,0 Molen eines oder mehrerer Amidine der Formel (I), und ggf. mindestens einer monomeren aromatischen Carbonsäure (S), deren Carboxylgruppe in Konjugation zu einem  $\pi$ -Elektronensystem steht, als Katalysatorsystem zur Katalyse der Urethanreaktion in Beschichtungsmittelzusammensetzungen, die mindestens eine Polyisocyanatgruppen-haltige Komponente und mindestens eine Polyhydroxylgruppen-haltige Komponente enthalten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/051574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C08G18/16	C08G18/22	C09D175/00	C09D175/04
ADD.				

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

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/247341 A1 (HSIEH BING [US] ET AL) 2 November 2006 (2006-11-02) paragraphs [0002], [0130]; examples 17,19-24 ----- A DE 10 2008 026341 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12 November 2009 (2009-11-12) examples 1n,9 ----- A US 3 795 636 A (HUFFMAN G ET AL) 5 March 1974 (1974-03-05) example 3; table III -----	1-17 1-17 1-17



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 application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 July 2012	06/08/2012

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bezard, Stéphane

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2012/051574

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2006247341 A1	02-11-2006	US 2006247341 A1		02-11-2006
		US 2009011124 A1		08-01-2009
		US 2012070569 A1		22-03-2012
DE 102008026341 A1	12-11-2009	DE 102008026341 A1		12-11-2009
		WO 2009135600 A1		12-11-2009
US 3795636 A	05-03-1974	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/051574

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	INV. C08G18/16	C08G18/22	C09D175/00	C09D175/04
ADD.				

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/247341 A1 (HSIEH BING [US] ET AL) 2. November 2006 (2006-11-02) Absätze [0002], [0130]; Beispiele 17,19-24 ----- A DE 10 2008 026341 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12. November 2009 (2009-11-12) Beispiele 1n,9 ----- A US 3 795 636 A (HUFFMAN G ET AL) 5. März 1974 (1974-03-05) Beispiel 3; Tabelle III -----	1-17 1-17 1-17

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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

31. Juli 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/08/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Bezard, Stéphane

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/051574

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006247341 A1	02-11-2006	US 2006247341 A1 US 2009011124 A1 US 2012070569 A1	02-11-2006 08-01-2009 22-03-2012
DE 102008026341 A1	12-11-2009	DE 102008026341 A1 WO 2009135600 A1	12-11-2009 12-11-2009
US 3795636 A	05-03-1974	KEINE	