(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
10. Februar 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/012439 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C09C 3/10, C08K 3/00, 5/10, C09D 7/12, 169/00, 133/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007719

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juli 2004 (13.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 1159/2003 23. Juli 2003 (23.07.2003) AT

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA GMBH** [AT/AT]; Bundesstrasse 175, A-8402 Werndorf (AT).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HOBISCH, Gerald** [AT/AT]; Prof. Franz-Spath-Ring 25/1, A-8042 Graz (AT). **MORRE, Peter** [AT/AT]; Papiermühlgasse 21/4/22, A-8020 Graz (AT).

(74) Anwalt: **DECKERS, Hellmuth, Alexander**; Bahnhofstrasse 26 A, 55218 Ingelheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

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: UTILIZATION OF WATER-DILUTABLE CONDENSATION RESIN AS WATER-DILUTABLE DISPERSING AGENT FOR PIGMENT CONCENTRATES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WASSERVERDÜNNBAREN KONDENSATIONSHARZEN ALS DISPERGIERMITTER FÜR WASSERVERDÜNNBARE PIGMENTKONZENTRATE

(57) Abstract: The invention relates to the utilization of water-dilutable condensation resin AB as dispersing agent for pigments, wherein the condensation resins have an acid value ranging from 20 mg/g to 180 mg/g and are obtained by condensation of component A containing acid groups with an acid value ranging from 30 mg/g to 240 mg/g, which are selected from amongst the group consisting of copolymers of olefinically unsaturated monomers and by dimerization or oligomerization of compounds obtained from unsaturated aliphatic carboxylic acids and polyesters B containing hydroxyl groups with a hydroxyl value ranging from 20 mg/g to 300 mg/g and a number-average molar mass M_n ranging from 500 g/mol to 5000 g/mol. The mass proportion of components A in the reaction mixture for the synthesis of the condensation resin AB amounts to 30 % to 90 % and that of component B amounts to 70 % to 10 %, with the proviso that the sum of the mass proportions of both components always amounts to 100 %.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen AB als Dispergiermittel für Pigmente, wobei die Kondensationsharze eine Säurezahl von 20 mg/g bis 180 mg/g aufweise und durch Kondensation von Säuregruppen enthaltenden Komponenten A mit einer Säurezahl von 30 mg/g bis 240 mg/g, ausgewählt aus Copolymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und durch Dimerisation oder Oligomerisation aus ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren gewonnenen Verbindungen auf der einen Seite und Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern B mit einer Hydroxylzahl von 20 mg/g bis 300 mg/g und einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von 500 g/mol bis 5000 g/mol erhältlich sind, und der Massenanteil der Komponente A in der Reaktionsmischung zur Synthese der Kondensationsharze AB 30 % bis 90 % und der Komponente B 70 % bis 10 % beträgt, mit der Massgabe, dass die Summe der Massenanteile der beiden Komponenten stets 100 % ergibt.

WO 2005/012439 A1

Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen als Dispergiermittel für wasserverdünnbare Pigmentkonzentrate

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen als Dispergiermittel für Pigmentkonzentrate.

Dispergiermittel für wasserverdünnbare Pigmentkonzentrate sind häufig abgeleitet von Ammoniumsalzen, Sulfoniumsalzen, Epoxid-Amin-Addukten oder enthalten Polyäthylenglykol-Segmente. Diese bekannten Dispergiermittel haben den Nachteil, daß sie aufgrund ihrer ionischen oder ionogenen Struktur bzw. durch die Polyäthylenglykol-Strukturen sehr hydrophil sind und so die Wasserfestigkeit und den Korrosionsschutz der Beschichtungen negativ beeinflussen. Insbesondere in Mischung mit lufttrocknenden Alkydharz-Systemen zeigt sich eine Unverträglichkeit, die nur zu matten, nicht glänzenden Beschichtungen führt.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Dispergiermittel bereitzustellen, das sich mit wasserverdünnbaren Bindemitteln formulieren läßt und Beschichtungen mit ausgezeichnetem Korrosionsschutz ergibt.

Es wurde gefunden, daß nach Neutralisation wasserverdünnbare, Säuregruppen enthaltende Polymere, die durch Kondensation von Säuregruppen enthaltenden Komponenten **A** und Hydroxylgruppen enthaltenden hydrophoben Polyestern **B** erhältlich sind, sich besonders gut zur Dispergierung von Pigmentmischungen eignen, die in Beschichtungen mit ausgezeichnetem Korrosionsschutz eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen **AB** als Dispergiermittel für Pigmente, wobei die Kondensationsharze eine Säurezahl von 20 mg/g bis 180 mg/g aufweisen und durch Kondensation von Säuregruppen enthaltenden Komponenten **A** mit einer Säurezahl von 30 mg/g bis 240 mg/g, ausgewählt aus Copolymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und durch Dimerisation oder Oligomerisation aus ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren gewonnenen Verbindungen auf der einen Seite und Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern **B** mit einer Hydroxylzahl von 20 mg/g bis 300 mg/g und einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von 500 g/mol bis 5000 g/mol erhältlich sind, und der Massenanteil der Komponente **A** in der Reaktionsmischung zur Synthese der Kondensationsharze

BESTÄTIGUNGSKOPIE

AB 30 % bis 90 % und der der Komponente **B** 70 % bis 10 % beträgt, mit der Maßgabe, daß die Summe der Massenanteile der beiden Komponenten stets 100 % ergibt.

Die Säurezahl ist gemäß DIN 53 402 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Die Hydroxylzahl ist gemäß DIN 53 240 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Geeignete Komponenten **A** sind Säuregruppen enthaltende Copolymerisate von olefinisch ungesättigten Monomeren mit einer Säurezahl des Copolymerisats von 30 mg/g bis 240 mg/g. Derartige Säuregruppen enthaltende Polymere des Acrylat-Copolymerisat-Typs werden beispielsweise in der EP-A 0 496 079 und in der EP-A 0 295 403 beschrieben.

Bevorzugt werden solche Copolymerisate hergestellt, indem mindestens eines der eingesetzten olefinisch ungesättigten Monomeren, nämlich **A1**, mindestens eine Säuregruppe, bevorzugt eine Carboxylgruppe, trägt. Eines oder mehrere dieser Monomeren **A1** werden mit einem oder mehreren Monomeren **A2**, die frei von Säuregruppen sind, gemeinsam polymerisiert. Es ist auch möglich, während der Polymerisation die Zusammensetzung der Monomerenmischung zu verändern. Durch geeignete Wahl der Art und Menge der Monomeren läßt sich die gewünschte Säurezahl leicht einstellen.

Bevorzugt setzt man als Säuregruppen enthaltende Monomere **A1** α,β-ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen oder Monoalkylester von α,β-ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ein. Es ist auch möglich, olefinisch ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Dihydromuconsäure in unveresterter Form einzusetzen. Geeignete α,β-ungesättigte Carbonsäuren sind Acryl- und Methacrylsäure, Croton- und Isocrotonsäure, Vinylessigsäure, 3-Propylacrylsäure und 2-Octensäure. Geeignete Monoalkylester von α,β-ungesättigten Dicarbonsäuren sind Monomethyl-, Monoäthyl-, Monopropyl- und Monobutylester wie Monomethylmaleinat,

Monäthylfumarat, Mesaconsäuremonobutylester und trans-3-Hexendisäuremonopropylester. Bevorzugt werden diese Säuregruppen-haltigen Monomeren in Massenanteilen von 10 % bis 33 %, bezogen auf die Masse der Monomerenmischung, eingesetzt.

Die Monomeren **A2**, die frei von Säuregruppen sind, sind ausgewählt aus den Alkylestern einbasiger α,β-ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Säurekomponente und 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkomponente; den Dialkylestern von α,β-ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Säurekomponente und 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkomponente; den Nitrilen der genannten Säuren; den Hydroxyalkylestern der genannten einbasigen α,β-ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Säurekomponente und 2 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Hydroxyalkylkomponente, wobei auch Oligo-oxyalkylenglykol-monoester mit einem zahlenmittleren Polymerisationsgrad von 2 bis 50 eingeschlossen sind, deren Alkylengruppen aus den Äthylen- und 1,2-Propylengruppen sowie deren Mischungen ausgewählt sind; den Vinylaromaten wie Styrol und Vinyltoluol sowie den Vinylestern gesättigter aliphatischer linearer und verzweigter Monocarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylversatat. Die Monomeren **A2** werden in Massenanteilen von 67 % bis 90 %, bezogen auf die Masse der Monomerenmischung aus **A1** und **A2** eingesetzt.

Gegebenenfalls können auch als weitere Monomere **A3** einfach oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren mit 14 bis 30 Kohlenstoffatomen oder deren Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Monomeren **A3** sind Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ricinensäure sowie Mischungen solcher Säuren wie Saflorölfettsäure, Sojaölfettsäure, Leinsamenölfettsäure, Baumwollsamenölfettsäure, Sonnenblumenölfettsäure und Tallölfettsäure sowie deren Ester. Der Massenanteil dieser Monomeren **A3** in der Monomermischung aus **A1**, **A2** und **A3** beträgt dann 0 % bis 50 %.

Die Polymerisation der Monomerenmischung erfolgt nach den bekannten Methoden, vorzugsweise durch radikalisch ausgelöste Polymerisation. Als Initiatoren können die bekannten Peroxide, Persäuren und deren Derivate, Azoverbindungen sowie auch die als Redox-Katalysatoren bekannten Paare von Oxidations- und Reduktionsmitteln, auch gemeinsam mit Salzen von Übergangsmetallen wie Eisen, Cer oder Mangan eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in Lösung, Emulsion oder auch in Masse erfolgen.

Die ebenfalls als Komponente **A** geeigneten dimerisierten und oligomerisierten ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren werden durch Di- oder Oligomerisation von ein- oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen gewonnen. Bevorzugt sind die durch Katalyse mit Metalloxiden gewonnenen Gemische von linearen verzweigten und cyclischen Di- und Trimerisaten von ungesättigten Fettsäuren mit 16 bis 24, besonders auch mit 18 Kohlenstoffatomen.

Als Komponente **B** eignen sich Hydroxylgruppen enthaltende Polyester mit einer Hydroxylzahl von 20 mg/g bis 300 mg/g und einer zahlenmittleren molaren Masse von 500 g/mol bis 5000 g/mol, bevorzugt 1000 g/mol bis 3000 g/mol. Derartige Polyester **B** sind erhältlich durch Kondensation aus

B1 zweiwertigen aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, und/oder 1,2-Epoxiden mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, und

B2 ein- oder zweibasigen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen.

Anstelle oder im Gemisch mit den genannten Komponenten **B1** und **B2** können auch ihre reaktiven Derivate (Ester, Anhydride etc.) eingesetzt werden.

Dabei kann ein Stoffmengenanteil von bis zu 10 % der Komponente **B1** ersetzt sein durch drei- oder höherwertige aliphatische lineare, verzweigte oder cyclische Alkohole mit drei bis 20 Kohlenstoffatomen. Ebenso kann ein Stoffmengenanteil von bis zu 10 % der Komponente **B2** ersetzt sein durch eine drei-oder mehrbasige aliphatische oder aromatische Carbonsäure. Die Polyester können auch unter Mitverwendung von Massenanteilen von bis zu 15 % von Hydroxycarbonsäuren **B3** kondensiert werden, die jeweils mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Carboxylgruppe aufweisen.

Als Alkohole **B1** können beispielsweise bevorzugt Äthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,2- und 1,4-Dihydroxycyclohexan, 3,4-Diäthyl-3,4-hexandiol und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan jeweils einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Glykol, Neopentylglykol und 1,2-Propylenglykol.

Als zweibasige Carbonsäuren **B2** werden bevorzugt Adipinsäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, Sulfonyldibenzoesäure, Diphenylätherdicarbonsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren eingesetzt, sowie dimere Fettsäuren, die durch katalysierte Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren (z.B. Tallöl-Fettsäure) als

Gemisch aus acyclischen und cyclischen Dicarbonsäuren gewonnen werden. Auch ein- oder mehrfach ungesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure oder Sorbinsäure können eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Adipinsäure, Maleinsäure und die isomeren Phthalsäuren, jeweils einzeln oder im Gemisch. Geeignete einbasige Säuren sind Benzoesäure oder Fettsäuren wie Stearinsäure.

Geeignete Hydroxycarbonsäuren **B3** sind Milchsäure, Dimethylolpropionsäure, Weinsäure, Traubensäure, Glykolsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Äpfelsäure. Auch diese Komponente kann Mischungen mehrerer der geeigneten Stoffe enthalten.

Die Polyester werden in bekannter Weise durch Polykondensation der Edukte **B1** bis **B3** oder ihrer esterbildenden Derivate (wie Methylester oder Halogenide oder Anhydride der Säuren oder Acetate der Alkohole) in Masse oder in Lösung erhalten. Zur Beschleunigung der Reaktion können die bekannten Umesterungs-Katalysatoren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Harze **AB** sind erhältlich durch Umsetzung der Komponenten **A** und **B** bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 100 °C bis 220 °C, vorzugsweise in der Schmelze ohne Zusatz eines Lösungsmittels, wobei jedoch gegebenenfalls ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungsmittel in Massenanteilen von bis zu 20 %, bezogen auf die Summe der Massen der Komponenten **A** und **B** sowie des Lösungsmittels, zugegeben werden kann. Die Umsetzung wird solange vorgenommen, bis die Säurezahl des Kondensationsprodukts aus **A** und **B** einen Wert von 20 mg/g bis 180 mg/g erreicht hat. Bei der Kondensationsreaktion werden geringe Mengen an Wasser gebildet, die bei der Reaktionstemperatur entweichen. Man kann das Wasser bevorzugt auch durch azeotrope Destillation entfernen, indem ein Lösungsmittel eingesetzt wird, das nicht mit Wasser mischbar ist und mit Wasser ein Azeotrop bildet.

Die so hergestellten Harze **AB** werden, gegebenenfalls nach Zugabe von geringen Mengen eines wasserverdünnbaren Lösungsmittels, mit wäßrigen Alkalien, bevorzugt Ammoniaklösungen oder Aminen, neutralisiert. Die Menge an Alkalien wird dabei so gewählt, daß mindestens die Hälfte der Säuregruppen des Harzes neutralisiert ist. Bevorzugt wird jedoch vollständig neutralisiert. Anschließend wird auf einen Festkörper-Massenanteil von bevorzugt 20 % bis 60 %, besonders bevorzugt von 30 % bis 50 %, durch Zugabe von Wasser weiter verdünnt. Es ist auch möglich, die Konzentration des Neutralisationsmittels so einzustellen, daß Verdünnung und Neutralisation

gleichzeitig vorgenommen werden. Man erhält so eine wäßrige Lösung oder Dispersion des neutralisierten Harzes.

Die erfindungsgemäß hergestellten Harze **AB** sind nach Neutralisation wasserverdünnbar. Sie sind ausgezeichnet geeignet als Dispergiermittel zur Herstellung von lösungsmittelarmen und lösungsmittelfreien Pigmentpasten. Sie weisen ein hohes Pigmentbindevermögen auf, sind lagerstabil und verändern in den daraus hergestellten Pigmentpasten ihre Viskosität während der Lagerung nicht oder nicht wesentlich. Diese Pigmentpasten lassen sich leicht in wäßrige Bindemittel einarbeiten. Gegenüber direkt pigmentierten Lacken zeigt sich keine negative Beeinflussung der Lackeigenschaften.

Je nach Art des eingesetzten Pigments lassen sich mit den erfindungsgemäß verwendeten Harzen Pigment-Konzentrate herstellen, die im Fall von anorganischen Pigmenten in 100 g des Pigment-Konzentrats 40 g bis 70 g Pigment, 5 g bis 20 g des Kondensationsharzes, gegebenenfalls bis zu 10 g eines Netzmittels und bis zu 10 g eines Lösungsmittels enthalten; im Fall von organischen Pigmenten enthalten 100 g des Pigment-Konzentrats 20 g bis 40 g des Pigments, 5 g bis 40 g des Kondensationsharzes sowie gegebenenfalls bis zu 10 g eines Netzmittels und bis zu 10 g eines Lösungsmittels; bei Ruß-haltigen Pigment-Konzentraten ist die Zusammensetzung auf 100 g des Konzentrats vorteilhafterweise 15 g bis 30 g Ruß, 10 g bis 30 g des Kondensationsharzes, gegebenenfalls bis zu 10 g eines Netzmittels und bis zu 10 g eines Lösungsmittels. Dabei wird jeweils durch Zugabe von Wasser auf die Gesamtmasse von 100 g ergänzt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit "%" Massenanteile, soweit nicht anders angegeben. "Teile" sind stets Massenteile. Konzentrationsangaben in "%" sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung.

Beispiele

1 Herstellung der Copolymerisate AI bis AIV und der Polyester BV und BVI

1.1 Herstellung des Copolymerisats AI

30 Teile Leinölfettsäure und 5 Teile Xylol wurden auf 135 °C bis 140 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde innerhalb 6 bis 8 Stunden gleichzeitig eine Mischung aus 32 Teilen Isobutylmethacrylat, 6 Teilen tert.-Butylperbenzoat, 1 Teil Dibenzoylperoxid (50 %ig auf Dicyclohexylphthalat als Träger) und 5 Teilen Xylol gleichmäßig zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionstemperatur beibehalten, bis eine Rückstandsbestimmung einen mindestens 95 %igen Polymerisationsumsatz ergab. Das Copolymerisat wies eine Säurezahl von 209 mg/g und einen Staudinger-Index (in Dimethylformamid als Lösungsmittel) von 5,5 cm^3/g auf.

1.2 Herstellung der Copolymerisate AII bis AIV

Die Copolymerisate AII bis AIV wurden in bekannter Weise durch Lösungspolymerisation in Isopropanol entsprechend einem berechneten Festkörper-Massenanteil von 50 % hergestellt. Die Mengenverhältnisse der eingesetzten Monomeren und die Kennzahlen der erhaltenen Copolymerisate sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Zusammensetzung der Copolymerisate

		Copolymerisat A			
		AI	AII	AIII	AIV
(A2)	Äthylacrylat	-	-	-	25
	Butylacrylat	-	-	-	30
	2-Äthylhexylacrylat	-	25	30	-
	Methylmethacrylat	-	-	-	30
	Isobutylmethacrylat	32	18	27	-
	Styrol	-	26	18,5	-
	Vinyltoluol	6	-	-	-
(A1)	Acrylsäure	-	31	-	15
	Methacrylsäure	21	-	24,5	-
(A3)	Leinölfettsäure	41	-	-	-
	Säurezahl in mg/g	209	241	160	117

Die bei den eingesetzten Stoffen angegebenen Zahlen sind Massenanteile in %, die sich jeweils auf 100 % ergänzen.

1.3 Herstellung der Polyester **BV** und **BVI** (Komponente B)

Durch Azeotropkondensation unter Zusatz von ca. 50 g Toluol als Schleppmittel wurden die Polyester **BV** und **BVI** hergestellt. Die Kondensation wurde solange durchgeführt, bis die Säurezahl unter 5 mg/g gesunken war. Die Zusammensetzung der Polyester (zur Polykondensation eingesetzte Massen in g) ergibt sich aus der Tabelle 2.

Tabelle 2 Zusammensetzung der Polyester

	Polyester BV	Polyester BVI
Trimethylolpropan	118,0	118,0
Neopentylglykol	13,6	13,6
Phthalsäureanhydrid	-	391,0
Adipinsäure	100,0	-
Leinölfettsäure	196,0	-
Cardura E 10	-	600,0
Hydroxylzahl in mg/g	93,0	112,0

2 Herstellung der Kondensationsharze (Dispergiermittel D1 bis D7)

Beispiele 2.1 bis 2.7

Die Copolymerisate A und die Polyester B wurden in den Mengenverhältnissen gemäß der Tabelle 3 in ein geeignetes Reaktionsgefäß gefüllt. Der Ansatz wurde unter Rühren allmählich auf eine Kreislauftemperatur von 200 °C gebracht und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die angegebene Säurezahl erreicht war. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde der Ansatz mit Äthylenglykolmonobutyläther auf einen Festkörper-Massenanteil von 87 % eingestellt und bei 50 °C unter Zugabe von N,N-Dimethyläthanolamin in Wasser emulgiert. Die Amin- und Wassermenge wurde so gewählt, daß ein pH-Wert der Emulsion von 8,2 bis 8,8 und ein Festkörper-Massenanteil von 35 % resultierte. Die Lösungen der so hergestellten Dispergiermittel waren milchige bis transparente Flüssigkeiten.

Tabelle 3 Herstellung der Kondensationsharze AB

(alle Mengenangaben sind Massenanteile der Komponenten im Feststoff, die Summe ist 100 %)

Beispiel	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
Dispergiermittel	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
Copolymerisat A	AI 60	AII 50	AIII 90	AIV 80	AI 70	AII 65	AIV 75
Polyester B	BV 40	BVI 50	BV 10	BVI 20	BVI 30	BV 35	BV 25
Säurezahl in mg/g	91	68	135	73	115	126	68

3 Lacktechnische Prüfung der Kondensationsprodukte als Dispergiermittel für Pigmente

Gemäß den Angaben in Tabelle 4 wurden die angegebenen Mengen der jeweiligen Pigmente in der folgenden Dispergiermittelzubereitung auf einer Perlmühle dispergiert und anschließend einer Prüfung ihrer Lagerfähigkeit unterworfen.

250,0 Teile Dispergiermittel aus den angegebenen Beispielen, 35 %ig in Wasser

22,0 Teile Additol® VXW 6374 (Netzmittel)

4,0 Teile Additol® VXW 4973 (Entschäumer)

77,0 Teile Wasser

353,0 Teile Pigmentpasten-Zubereitung

Tabelle 4 Pigmentpasten

Pigment		Dispergier-mittel	Pigment (Teile)	Viskosität nach 1 Tag in mPa·s	Viskosität nach 1 Monat in mPa·s	Lager-test
P1	® Hostapermgelb H4G	D1	88,0	580	460	i.O.
P2	® Novopermorange HL70	D2	80,0	504	920	i.O.
P3	® Hostaperm rosa E	D3	40,0	500	560	i.O.
P4	® Hostaperm grün 8 G	D4	80,0	595	616	i.O.
P5	® KRONOS 2310	D1	260,0	1030	1320	i.O.
P6	® Bayferrox 130BM	D6	260,0	1100	1580	l.Bs.
P7	® Printex U	D7	30,0	207	230	i.O.
P8	® Paliotol gelb L2140 HD	D5	80,0	580	710	i.O.
P9	® Paliotol rot L3910 HD	D2	80,0	530	503	i.O.
P10	® Heliogengrün L8730	D4	50,0	280	296	i.O.

Pigment der Fa. Clariant Deutschland GmbH (1-4)

Pigment der Fa. Kronos Titan (5)

Pigment der Fa. Bayer AG (6)

Pigment der Fa. Degussa AG (7)

Pigment der Fa. BASF AG (8-10)

Lagertest: Lagerung bei Raumtemperatur während 3 Monaten

i.O.: in Ordnung; l.Bs.: leichter Bodensatz

Es läßt sich erkennen, daß die mit den erfindungsgemäßen Dispergiermitteln hergestellten Pasten lagerstabil sind und ein hohes Pigment-Bindevermögen aufweisen.

4 Lackprüfung

Mit der Pigmentpaste P2 und der Pigmentpaste P5 wurden mit unterschiedlichen wäßrigen Bindemitteln in dem in Tabelle 5 angegebenen Verhältnis der Masse des Pigments (m_P) zur Masse des Bindemittels (m_B) Lacke hergestellt.

Tabelle 5 Lacke

Lack Nr.	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Bindemittel	a	b	c	d	b	a
Pigmentpaste	P5	P5	P2	P5	P2	P2
m_P / m_B	1 : 1	1 : 1	0,2 : 1	1 : 1	0,2 : 1	0,2 : 1

Bindemittel a ist ein oxidativ trocknendes, acrylmodifiziertes Alkydharz in wäßriger Emulsionsform (®Resydrol AY 586 w, Surface Specialties Austria GmbH),

Bindemittel b ist ein oxidativ trocknendes, ammoniakneutralisiertes Acryl-Alkyd-Hybridsystem in wäßriger Emulsionsform (® Resydrol VAY 6278 w, Surface Specialties Austria GmbH),

Bindemittel c ist ein epoxidharzmodifiziertes, nicht trocknendes Alkydharz, das nach Neutralisation mit Amin wasserverdünnbar ist (®Resydrol AX 246 w, Surface Specialties Austria GmbH),

Bindemittel d ist eine hydroxyfunktionelle, aminneutralisierte Acrylharzemulsion für 2K-Polyurethansysteme (®Macrynal VSM 6285w, Surface Specialties Austria GmbH),

Mit diesen Lacken wurden Stahlplatten in einer Naßfilmdicke von 150 µm beschichtet.

An den Testplatten der oxidativ trocknenden Lacke wurden Glanz und Schleier mit einem Gonioreflektometer der Fa. BYK nach 48 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur (RT, 23 °C) bestimmt, die Pendelhärte nach König (DIN 53157) nach ein- bzw. siebentägiger Lagerung bei Raumtemperatur nach Applikation. Die mechanische Beständigkeit der Beschichtungen wurde an

einer Trockenschichtdicke von 30 bis 35 µm nach 7 Tagen Lagerung bei RT durch Tiefungsprüfung nach DIN EN ISO 1520 und durch Schlagprüfung nach ASTM D 2794 beurteilt.

Die Testplatten auf Basis der Einbrenntype (®Resydrol AX 246) wurden nach der Applikation 10 Minuten abgelüftet, 10 Minuten bei 80 °C getrocknet und dann 20 Minuten bei 130 °C eingebrannt. Eine Stunde nach dem Einbrennen wurden die Prüfungen durchgeführt.

Die Testplatten auf Basis der 2K-Polyurethantype (®Macrynal VSM 6285w) wurden nach der Applikation 10 Minuten abgelüftet und dann 30 Minuten bei 80 °C forciert getrocknet. Am nächsten Tag wurden die Prüfungen durchgeführt.

Als Vergleich wurde jeweils eine Stahlplatte benutzt, die mit einem direkt pigmentierten Vergleichslack V1 bis V5 (ohne Dispergiermittel) desselben Bindemittels beschichtet war. Die Ergebnisse der Lackprüfung sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6 Lackprüfung

Prüflack	Glanz (20°)	Schleier	Pendelhärte in s nach 1 d	Pendelhärte in s nach 7 d	mechanischer Test
L1	72	2,16	24	38	0
V1	66	2,22	24	38	
L2	59	2,16	34	34	0
V2	54	2,12	30	34	
L3*	61	2,34	126	nicht bestimmt	+
V3*	52	2,38	139	nicht bestimmt	
L4	82	2,09	138	136	0
V4	81	2,14	146	146	
L5	89	2,68	36	36	0
V5	88	2,59	40	39	

0: kein Unterschied zwischen den L- und V-Proben

+: L-Probe ist bis zu 10 % besser im Test als V-Probe

++: L-Probe ist über 10 % besser im Test als V-Probe

-: L-Probe ist bis zu 10 % schlechter im Test als V-Probe

--: L-Probe ist über 10 % schlechter im Test als V-Probe

Prüfung der Korrosionsfestigkeit

Die Überprüfung der Korrosionsfestigkeit wurde durch Wasserlagerung bei 40 °C nach ISO 2812 T2, durch die Feuchtschrankbeständigkeit (Tropentest) nach DIN 53210 und durch den Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 7253 in einer Korrosionsschutzgrundierung durchgeführt, basierend auf einer wäßrigen Epoxid-Acrylharz-Hybrid-Emulsion (® Resydrol VAX 6267 w, Surface Specialties Austria GmbH).

Durchführung: Zur Pigmentmischung des Mahlansatzes wurde die erforderliche Menge des Dispergiermittels zugegeben, um eine gut mahlbare Konsistenz der Paste zu erreichen. Soweit es erforderlich war wurde durch Zugabe von weiterem Wasser die Viskosität eingestellt. Die pigmenthaltige Mischung wurde 30 Minuten in einem Dissolver dispergiert, danach wurde die Grundierungszubereitung mit dem Auflackgemisch komplettiert, 10 Minuten homogenisiert und falls erforderlich mit einer weiteren Menge an Wasser auf eine Viskosität von 80 mPa·s bis 120 mPa·s eingestellt.

Tabelle 7 Lackformulierung für den Korrosionstest

Mahlansatz:

Wasser	10 Teile	
Dispergiermittel	siehe unten	
®Bayferrox 130 FS	12,6 Teile	Pigment 1)
®Heucophos ZPZ	38,1 Teile	Aktivpigment 2)
®Setacarb OG	27,7 Teile	Pigment 3)
®Talkum AT extra	17,8 Teile	Pigment 4)
®Additol XW 372	0,75 Teile	Entschäumer 5)

Auflackgemisch:

®Additol VXW 6388	0,8 Teile	PU-Verdicker 5)
®Resydrol VAX 6267	217,5 Teile	5)

Hersteller:

1) Bayer AG, 2) Heubach, 3) Omya GmbH, 4) Norwegian Talc, 5) Surface Specialties Austria GmbH

Geprüfte Dispergiermittel:

Das erfindungsgemäße Dispergiermittel D1 (20 Teile, 35 %ig)aus Beispiel 2.1 wurde zur Prüfung herangezogen.

Zum Vergleich V1 wird direkt im Bindemittel (70 Teile, 40 %ig) angerieben, wobei die Dispergierung auf einer Perlmühle (Dauer 1 Stunde) durchgeführt wird um ein ausreichendes Dispergierergebnis zu erzielen.

Der Vergleich V2 ist ein anionisches Dispergiermittel auf Acrylatbasis (10 Teile, 35 %ig; ®Orotan 681, Fa. Rohm & Haas).

Der Vergleich V3 ist ein polyäthermodifiziertes Dispergiermittel (8,8 Teile, 40 %ig, ®Byk 190, Fa. Byk)

Für die Wasserlagerung und dem Feuchtschranktest werden 150 µm Naßfilm auf EC-Bonderblechen aufgezogen, die Trocknungszeit vor der Wasserlagerung betrug 24 Stunden, der Feuchtschranktest wurde nach einer Trocknungszeit von 1 Woche durchgeführt. Für den Salzsprühtest (DIN EN ISO 7253) wurde die Grundierung auf ein beschichtetes EC-Bonderblech appliziert und nach einer Trocknung von 1 Woche mit einem Kreuzschnitt versehen und geprüft.

Ergebnisse:

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8 Ergebnisse des Korrosionstests

Probe	Wasserlagerung	Feuchtschranktest	Salzsprühtest
Beispiel B1	++	++	+
Vergleich V1	0	0	0
Vergleich V2	--	-	0
Vergleich V3	-	–	

Bewertungsschema:

0: kein Unterschied zwischen Probe und V1-Proben

+: Probe ist bis zu 10 % besser im Test als V1-Probe

++: Probe ist über 10 % besser im Test als V1-Probe

-: Probe ist bis zu 10 % schlechter im Test als V1-Probe

--: Probe ist über 10 % schlechter im Test als V1-Probe

Aus diesen Ergebnissen ist zu erkennen, daß es möglich ist, mit den erfindungsgemäßen Dispergiermittel eine Reihe verschiedenster lösemittelarmer Pigmentpasten herzustellen und mit ausgezeichnetem Ergebnis korrosionsfeste Lacke zu pigmentieren, ohne das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der Lacke negativ zu beeinflussen.

o-o-o-o

Patentansprüche

1. Verwendung von wasserverdünnbaren Kondensationsharzen **AB** als Dispergiermittel für Pigmente, wobei die Kondensationsharze eine Säurezahl von 20 mg/g bis 180 mg/g aufweisen und durch Kondensation von Säuregruppen enthaltenden Komponenten **A** mit einer Säurezahl von 30 mg/g bis 240 mg/g, ausgewählt aus Copolymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren und durch Dimerisation oder Oligomerisation aus ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren gewonnenen Verbindungen auf der einen Seite und Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern **B** mit einer Hydroxylzahl von 20 mg/g bis 300 mg/g und einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von 500 g/mol bis 5000 g/mol erhältlich sind, und der Massenanteil der Komponente **A** in der Reaktionsmischung zur Synthese der Kondensationsharze **AB** 30 % bis 90 % und der der Komponente **B** 70 % bis 10 % beträgt, mit der Maßgabe, daß die Summe der Massenanteile der beiden Komponenten stets 100 % ergibt.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuregruppen enthaltende Komponente **A** ein Copolymerisat eingesetzt wird, das durch gemeinsame Polymerisation von Säuregruppen enthaltenden Monomeren **A1** und ungesättigten Monomeren **A2** ohne Säuregruppen erhältlich ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenden Monomeren **A1** ausgewählt sind aus alpha, beta-ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 13 Kohlenstoffatomen und Monoalkylestern von alpha, beta- ungesättigten Dicarbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Massenanteil der Monomeren **A1** in der Mischung aus den Monomeren **A1** und **A2** 10 % bis 33 % beträgt.

5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester **B** Polykondensate sind aus zweiwertigen aliphatischen Alkoholen **B1** und aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren **B2.**

6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsharze **AB** vor dem Vermischen mit Pigmenten neutralisiert und in Wasser dispergiert werden.

7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsharze **AB** mit Pigmenten in einem Massenverhältnis von 30 bis 300 g Pigment zu 100 g des Kondensationsharzes gemischt werden.

o-o-o-o

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C3/10 C08K3/00 C08K5/10 C09D7/12 C09D169/00
C09D133/00

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 C09C C08K 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/016407 A1 (STEENBERGEN ANDRE ET AL) 7 February 2002 (2002-02-07) paragraphs '0055!, '0062!; claims; examples	1-7
X	US 2002/077389 A1 (STARITZBICHLER WERNER ET AL) 20 June 2002 (2002-06-20) paragraphs '0015!, '0016!, '0022!, '0024!, '0025!, '0032!; claims	1-7
X	WO 01/40336 A (BASF COATINGS AG ; KADAMBANDE VIJAY (DE); RINK HEINZ PETER (DE)) 7 June 2001 (2001-06-07) page 21, line 24 - page 22, line 8; claims; examples	1-7
X	EP 0 962 507 A (CRAY VALLEY LTD) 8 December 1999 (1999-12-08) paragraph '0053!; claims; examples	1-7

☐ 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 November 2004	30/11/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Zeslawski, W

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/007719

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002016407 A1	07-02-2002	AU 6228901 A	03-12-2001
		BR 0110847 A	11-02-2003
		CN 1430657 T	16-07-2003
		WO 0190265 A1	29-11-2001
		EP 1285035 A1	26-02-2003
		JP 2003534437 T	18-11-2003
		ZA 200209363 A	01-10-2003
US 2002077389 A1	20-06-2002	AT 409632 B	25-09-2002
		AT 17802000 A	15-02-2002
		EP 1199342 A1	24-04-2002
WO 0140336 A	07-06-2001	DE 19957161 A1	13-06-2001
		AU 2508001 A	12-06-2001
		BR 0015790 A	16-07-2002
		CA 2394839 A1	07-06-2001
		WO 0140336 A2	07-06-2001
		EP 1235867 A2	04-09-2002
		US 6627700 B1	30-09-2003
EP 0962507 A	08-12-1999	GB 2337994 A	08-12-1999
		AT 272691 T	15-08-2004
		CA 2273579 A1	01-12-1999
		DE 69919078 D1	09-09-2004
		EP 0962507 A1	08-12-1999
		KR 2000005699 A	25-01-2000
		NO 992599 A	02-12-1999
		US 2001008918 A1	19-07-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007719

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09C3/10 C08K3/00 C08K5/10 C09D7/12 C09D169/00 C09D133/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09C C08K 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 2002/016407 A1 (STEENBERGEN ANDRE ET AL) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Absätze '0055!, '0062!; Ansprüche; Beispiele	1-7
X	US 2002/077389 A1 (STARITZBICHLER WERNER ET AL) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Absätze '0015!, '0016!, '0022!, '0024!, '0025!, '0032!; Ansprüche	1-7
X	WO 01/40336 A (BASF COATINGS AG ; KADAMBANDE VIJAY (DE); RINK HEINZ PETER (DE)) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Seite 21, Zeile 24 - Seite 22, Zeile 8; Ansprüche; Beispiele	1-7
X	EP 0 962 507 A (CRAY VALLEY LTD) 8. Dezember 1999 (1999-12-08) Absatz '0053!; Ansprüche; Beispiele	1-7

☐ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. November 2004	30/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Zeslawski, W

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007719

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002016407 A1	07-02-2002	AU 6228901 A	03-12-2001
		BR 0110847 A	11-02-2003
		CN 1430657 T	16-07-2003
		WO 0190265 A1	29-11-2001
		EP 1285035 A1	26-02-2003
		JP 2003534437 T	18-11-2003
		ZA 200209363 A	01-10-2003
US 2002077389 A1	20-06-2002	AT 409632 B	25-09-2002
		AT 17802000 A	15-02-2002
		EP 1199342 A1	24-04-2002
WO 0140336 A	07-06-2001	DE 19957161 A1	13-06-2001
		AU 2508001 A	12-06-2001
		BR 0015790 A	16-07-2002
		CA 2394839 A1	07-06-2001
		WO 0140336 A2	07-06-2001
		EP 1235867 A2	04-09-2002
		US 6627700 B1	30-09-2003
EP 0962507 A	08-12-1999	GB 2337994 A	08-12-1999
		AT 272691 T	15-08-2004
		CA 2273579 A1	01-12-1999
		DE 69919078 D1	09-09-2004
		EP 0962507 A1	08-12-1999
		KR 2000005699 A	25-01-2000
		NO 992599 A	02-12-1999
		US 2001008918 A1	19-07-2001