

(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
27. Oktober 2016 (27.10.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/169545 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C09D 4/06 (2006.01) C09D 135/02 (2006.01)
C08F 222/14 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/DE2016/000169
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
20. April 2016 (20.04.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2015 105 979.7
20. April 2015 (20.04.2015) DE
- (71) **Anmelder:** MANKIEWICZ GEBR. & CO. GMBH & CO. KG [DE/DE]; Georg-Wilhelm-Strasse 189, 21107 Hamburg (DE).
- (72) **Erfinder:** WEHNER, Jochen; Feldnerstrasse 2, 21075 Hamburg (DE). COSTA, Andrea; Norderkirchenweg 61, 21129 Hamburg (DE).
- (74) **Anwalt:** PAUTSCH, Andrea; Schellerdamm 21, 21079 Hamburg (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** IMPROVED COATING SYSTEMS, USE THEREOF FOR COATING COMPONENTS AND THUS COATED COMPONENTS FOR WIND POWER PLANTS

(54) **Bezeichnung :** VERBESSERTE BESCHICHTUNGSSYSTEME, DEREN VERWENDUNG ZUR BESCHICHTUNG VON BAUTEILEN SOWIE DAMIT BESCHICHTETE BAUTEILE FÜR WINDKRAFTANLAGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to improved coating materials based on RMA systems, which cross-link with the aid of the classic Michael addition. The coating materials comprise at least 10 - 70wt.% of one or more CH-acidic compounds A, 4 - 40 wt.% of one or more vinylogous carbonyl compounds B, 1.5 - 15wt.% of one or more latent-basic catalysts C, up to 10wt.% one or more light protective agents, up to 20wt.% of one or more open time extenders, up to 20wt.% of one or more pot life extenders, up to 70 wt.% of one or more inorganic and/or organic pigments and 0.1 - 40wt.% of one or more anti-corrosion agents, respectively with respect to the total amount of the coating material. The invention also relates to thus produced coatings, in particular matt finish top coat and coated components, in particular for components for wind power plants, such as for example, vanes or rotor blades.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Beschichtungsstoffe auf der Basis von RMA-Systemen, welche mit Hilfe einer klassischen Michael-Addition vernetzen. Die Beschichtungsstoffe umfassen dabei zumindest 15 bis 70 Gew.-% ein oder mehrere CH-acide Verbindungen A, 4 bis 40 Gew.-% ein oder mehrere vinyloge Carbonylverbindungen B, 1,5 bis 15 Gew.-% ein oder mehrere latent-basische Katalysatoren C, bis zu 10 Gew.-% ein oder mehrere Lichtschutzmittel, bis zu 20 Gew.-% ein oder mehrere Offenzeit-Verlängerer, bis zu 20 Gew.-% ein oder mehrere Topfzeit-Verlängerer, bis zu 70 Gew.-% ein oder mehrere anorganische und/oder organische Pigmente und bis zu 25 Gew.-% ein oder mehrere Mattierungsmittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs. Die Erfindung betrifft auch die daraus herstellbaren Beschichtungen, insbesondere flexible Mattganz-Decklacke, sowie beschichtete Bauteile, insbesondere Bauteile für Windkraftanlagen wie beispielsweise Flügel oder Rotorblätter.

WO 2016/169545 A1

**Verbesserte Beschichtungssysteme, deren Verwendung zur
Beschichtung von Bauteilen sowie damit beschichtete
Bauteile für Windkraftanlagen**

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Beschichtungsstoffe auf der Basis von RMA-Systemen, welche mit Hilfe einer klassischen Michael-Addition vernetzen. Die Erfindung betrifft auch die daraus herstellbaren Beschichtungen sowie beschichtete Bauteile, insbesondere Bauteile für Windkraftanlagen wie beispielsweise Maschinengehäuse oder Rotorblätter.

Beschichtungsstoffe, die in einer Michael-Additionsreaktion vernetzen, sind bekannt. Die daraus hergestellten Beschichtungen weisen hohe Bewitterungsstabilitäten und chemische Beständigkeiten auf. Die schnelle Aushärtung dieser Beschichtungsstoffe wird durch den Einsatz hoher Katalysatorgehalte erreicht, wobei jedoch die Verarbeitungszeit oder Topfzeit des Beschichtungsstoffs stark verkürzt wird.

Eine schnelle Aushärtung ist vor allem bei der Beschichtung oder Lackierung von großen Bauteilen wie zum Beispiel bei Rotorblättern für Windkraftanlagen besonders vorteilhaft. Doch allein durch die Größe der Flächen wird zur Beschichtung des gesamten Bauteils relativ viel Zeit benötigt, so dass die eingesetzten Beschichtungsstoffe lange Topfzeiten und lange Offenzeiten aufweisen müssen. Als Topfzeit wird im Folgenden die Zeitspanne zwischen dem Vermischen aller Komponenten eines Beschichtungsstoffs und dem Zeitpunkt, an dem die Vernetzungsreaktion im Beschichtungsstoff soweit fortgeschritten ist, dass der Beschichtungsstoff nicht mehr verarbeitet werden

kann, bezeichnet. Als Offenzeit wird im Folgenden die Zeitspanne bezeichnet, in der ein auf eine Oberfläche applizierter Beschichtungsstoff-Film noch ohne Beeinträchtigung der Verlaufseigenschaften korrigiert werden kann.

Während der Applikation des Beschichtungsstoffs müssen die bereits beschichteten Flächen zusätzlich den Overspray, der bei der Lackierung der angrenzenden Flächen entsteht, aufnehmen können, ohne dass es zu Oberflächenstörungen beispielsweise durch einen schlechten Verlauf kommt. Als Overspray wird im Folgenden der beim Spritzlackieren verursachte Materialverlust des Beschichtungsstoffs bezeichnet. Der Materialverlust kann verursacht werden durch Vorbeispritzen aufgrund ungünstiger Orientierung der Spritzpistole zum Werkstück oder bei stark durchbrochenen Werkstücken wie Gittern. Overspray kann auch durch seitlich von den Werkstückoberflächen abströmende Beschichtungsstoff-Tröpfchen auftreten. Overspray-Aufnahme ist dabei die Eigenschaft eines applizierten Beschichtungsstoffs, Material aus einem Overspray so aufzunehmen, dass die gewünschte glatte Oberfläche des Films oder der Schicht erhalten bleibt.

Nach der Applikation des Beschichtungsstoff-Films oder der Beschichtungsstoff-Schicht ist eine möglichst schnelle Trocknung oder Aushärtung zur Beschichtung gewünscht. Eine forcierte Trocknung bei erhöhter Temperatur ist bei großen Bauteilen in der Regel nicht möglich, da hierzu entsprechend große Öfen erforderlich wären. Deshalb ist vor allem bei der Beschichtung oder

Lackierung von sehr großen Bauteilen eine bei Raumtemperatur schnelle Trocknung besonders wünschenswert.

Aus EP 2374836 A1 sind in einer Michael-Addition vernetzende Bindemittelsysteme, im Folgenden als RMA-Systeme bezeichnet, bekannt, die ein günstiges Verhältnis von Topfzeit zu Trocknungszeit haben. Die beschriebenen Bindemittelsysteme zeigen bei langen Topfzeiten auch bei Raumtemperatur kurze Trocknungszeiten. Auf EP 2374836 A1 wird hiermit ausdrücklich als Bestandteil der Beschreibung Bezug genommen. Nachteil der bekannten RMA-Systeme ist, dass die daraus hergestellten Beschichtungsstoffe und Beschichtungen, insbesondere flexible Mattglanz-Beschichtungen, nicht die erforderlichen und üblichen Eigenschaften zeigen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung verbesserte Beschichtungsstoffe, Beschichtungen und Beschichtungssysteme auf Basis vom RMA-Systemen zur Verfügung zu stellen, die insbesondere zum Beschichten großer Bauteile wie Rotorblätter geeignet sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Beschichtungsstoffe zur Herstellung einer Beschichtung gemäß Hauptanspruch. Weitere Ausführungsformen werden in den Neben- und Unteransprüchen sowie der Beschreibung offenbart.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe umfassen ein RMA-System, welches ein oder mehrere CH-acide Verbindungen A, ein oder mehrere vinyloge Carbonylverbindungen B und ein oder mehrere Katalysatoren C aufweist. Zusätzlich enthalten sie zumindest ein oder mehrere Lichtschutzmittel, ein oder mehrere Topfzeit-

Verlängerer, ein oder mehrere Offenzeit-Verlängerer, ein oder mehrere anorganische und/oder organische Pigmente und ein oder mehrere Mattierungsmittel.

Im Folgenden werden unter dem Begriff Lichtschutzmittel Additive und Hilfsstoffe verstanden, die Beschichtungen gegen den Einfluss von UV-Licht schützen, insbesondere einen durch UV-Strahlung verursachten Polymerabbau verhindern oder zumindest deutlich verzögern. Unter dem Begriff Topfzeit-Verlängerer werden Additive und Hilfsstoffe verstanden, die als Bestandteil des verarbeitungsfertig angemischten Beschichtungsstoffs die Aushärtung des Beschichtungsstoffs vor der Applikation verzögern. Sie verdampfen während der Applikation, so dass die Härtung des applizierten Beschichtungsstoffs nicht beeinträchtigt, insbesondere nicht verlängert, wird. Unter dem Begriff Offenzeit-Verlängerer werden Additive und Hilfsstoffe verstanden, die auch nach der Applikation im Beschichtungsstoff verbleiben und dessen Aushärtung zur Beschichtung verzögern. Unter dem Begriff Mattierungsmittel werden Additive und Hilfsstoffe verstanden, die den Glanz einer Beschichtung vermindern oder einen Mattglanz erzeugen. Mattierungsmittel erzeugen in der Beschichtung die dafür notwendigen Oberflächenstrukturen ohne Beeinträchtigung sonstiger Merkmale und Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe enthalten zumindest

- 10 bis 70, bevorzugt 15 bis 60, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-% CH-acide Verbindungen A,
- 4 bis 40, bevorzugt 8 bis 35, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% vinyloge Carbonylverbindungen B,

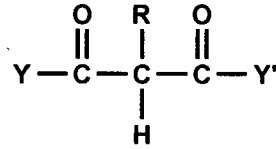
- 0,1 bis 15, bevorzugt 0,2 bis 10, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-% latent-basische Katalysatoren C,
- 0,00001 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% Lichtschutzmittel,
- 0,00001 bis 20, bevorzugt 0,01 bis 10, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% Offenzeit-Verlängerer,
- 0,00001 bis 20, bevorzugt 0,01 bis 15, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% Topfzeit-Verlängerer,
- 0,00001 bis 70, bevorzugt 10 bis 65, besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% anorganische und/oder organische Pigmente, und
- 0,00001 bis 25, bevorzugt 1 bis 25, besonders bevorzugt 5 bis 20, ganz besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew.-% Mattierungsmittel,

wobei sich die Mengenangaben jeweils auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs beziehen.

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen A und B in einem Stoffmengenverhältnis A:B von 0,5:1 bis 2:1, bevorzugt von 0,75:1 bis 1,6:1, besonders bevorzugt von 0,9:1 bis 1,3:1, ganz besonders bevorzugt von 0,95:1 bis 1,1:1 eingesetzt, wobei die Stoffmengen auf die aciden Protonen der Verbindungen A und auf die vinylogenen Carbonylgruppen der Verbindungen B bezogen sind.

Erfindungsgemäß werden Katalysatoren C und Verbindungen A in einem Stoffmengenverhältnis C:A von 0,8:1 bis 2,5:1, bevorzugt 1,1:1 bis 1,9:1, besonders bevorzugt 1,3:1 bis 1,7:1 eingesetzt, wobei die Stoffmengen auf das Kation X⁺ des Katalysators C und die aciden Protonen der Verbindungen A bezogen sind.

Geeignete CH-acide Verbindungen A sind Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

worin

R Wasserstoff, ein Alkyl- oder Arylrest ist und
 Y, Y' Alkyl-, Aalkyl-, Aryl-, Alkoxy-Reste oder
 Aminogruppen, bevorzugt primäre Aminogruppen,
 sind, und Y und Y' gleich oder verschieden sein
 können.

Weiterhin können die $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}$ und/oder $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'$ Gruppen der Formel I durch CN- oder Arylgruppen ersetzt werden.

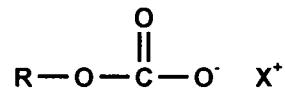
Erfindungsgemäß bevorzugt werden Malonsäureester, Acetessigsäureester oder deren Gemische eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Malonsäureester mit oligomeren und polymeren Substituenten beispielsweise auf der Basis von Polyestern, Polyurethanen, Polyacrylaten, Epoxidharzen, Polyamiden oder Polycarbonaten. Besonders bevorzugt sind Malonsäureester mit oligomeren und polymeren Substituenten auf Basis von Polyestern, Polyurethanen und/oder Polycarbonaten. Die eingesetzten Acetessigsäureester enthalten bevorzugt oligomere und polymere Substituenten beispielsweise auf der Basis von Polyalkoholen, Polyvinylalkoholen, Epoxidharzen, hydroxyfunktionellen Polyethern, Polyestern oder Polyacrylaten. Besonders bevorzugt sind Acetessigsäureester mit oligomeren und polymeren Substituenten auf Basis von Polyestern und/oder Polyacrylaten. Ganz besonders bevorzugt

sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Malonsäureester mit oligomeren und polymeren Substituenten auf der Basis von Polyestern, die aus der Umsetzung von zumindest Malonsäure, Malonsäuredimethylester und/oder Malonsäurediethylester mit Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid und Neopentylglycol erhalten werden, sowie Acetessigsäureester mit oligomeren und polymeren Substituenten auf der Basis Polyestern, die aus der Umsetzung von zumindest Acetessigsäure, Acetessigsäuremethylester und/oder Acetessigsäureethylester mit Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid und Neopentylglycol erhalten werden.

Geeignete vinyloge Carbonylverbindungen B sind beispielsweise Acrylate und/oder Maleate, insbesondere ungesättigte acryloyl-funktionale Verbindungen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Acrylester aus Verbindungen enthaltend 1 bis 20 Kohlenstoffatome und zumindest 2, bevorzugt 2 bis 6, Hydroxylgruppen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind weiterhin Polyester aus Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure oder deren Anhydride umgesetzt mit di- oder polyvalenten Hydroxylverbindungen, die eine monovalente Hydroxyl- oder Carboxylverbindung enthalten können. Weiterhin bevorzugt sind Harze wie Polyester, Polyurethane, Polyether und/oder Alkydharze, welche entsprechend aktivierte ungesättigte Gruppen enthalten wie beispielsweise Urethanacrylate, Polyetheracrylate, polyfunktionelle Polyacrylate, Polyalkylmaleate und Polyacrylate, die aus der Umsetzung von Acrylsäure mit Epoxidharzen erhalten werden. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Butandiol-diacrylat, Hexandiol-diacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythritol-tetraacrylat und Ditrimehtylolpropantetraacrylat und

Dipentaerithritolhexaacrylat sowie Dipropylenglykoldiacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat.

Geeignete latent-basische Verbindungen für die Katalysatoren C sind beispielsweise substituierte Carbonsäuresalze der Formel II:



II

worin

R Wasserstoff, Alkyl- oder Aralkyl- (Ar-R) oder ein Polymer ist,

X⁺ ein Alkali- oder Erdalkalimetall-Kation, insbesondere Lithium, Natrium oder Kalium ist, oder ein quaternäres Ammonium- oder Phosphoniumsalz der Formel (R')₄Y⁺ ist, worin Y

Y Stickstoff oder Phosphor ist,

R' gleich oder verschieden, Wasserstoff, Alkyl-, Aral- oder Aralkyl- oder ein Polymer ist

und worin

R und R' eine Ringstruktur bilden können

oder

R und R' ein Polymer sein können.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist R eine Alkylgruppe oder eine Aralkylgruppe, besonders bevorzugt eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Die Carbonatgruppe und das Kation X⁺ können darüber hinaus auch an einem Molekül mit der entsprechenden Struktur vorhanden sein. Weiterhin bevorzugt ist R' eine Alkylgruppe, besonders bevorzugt

eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Ammonium- und/oder Phosphoniumcarbonate eingesetzt. Geeignete Ammoniumcarbonate sind beispielsweise Tetrahexylammoniummethylcarbonat, Tetrahexylammoniumhydrogencarbonat, Tetradecanyltrihexylammoniummethylcarbonat, Tetradecylammoniummethylcarbonat, Tetrabutylammoniummethylcarbonat, Tetrabutylammoniumhydrogencarbonat, Tetrapropylammoniummethylcarbonat, Tetrapropylammoniumhydrogencarbonat, Benzyltrimethylammoniummethylcarbonat, Trihexylmethylammoniummethylcarbonat oder Trioctylmethylammoniummethylcarbonat. Besonders bevorzugt werden Tetrabutylammoniummethylcarbonat, Tetrabutylammoniumhydrogencarbonat, Tetrapropylammoniummethylcarbonat, Tetrapropylammoniumhydrogencarbonat und deren Gemische eingesetzt.

Geeignete Lichtschutzmittel sind Radikalfänger wie sterisch gehinderte aliphatische Amine z.B. auf Basis substituierter 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine, UV-Absorber wie 2-Hydroxyphenylbenzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxyphenyltriazine oder Oxalanilide, sowie Quencher wie organische Nickelverbindungen und Peroxidzersetzer wie Thioether oder Phosphite. Bevorzugt eingesetzt werden Radikalfänger beispielsweise sterisch gehinderte aliphatische Amine auf Basis substituierter 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine, und/oder UV-Absorber beispielsweise 2-Hydroxyphenylbenzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxyphenyltriazine und Oxalanilide. Besonders bevorzugt eingesetzt werden substituierte 2,2,6,6-

Tetramethylpiperidine, 2-Hydroxyphenyltriazine, 2-Hydroxybenzophenone und deren Gemische.

Geeignete Topfzeit-Verlängerer sind kurzkettige Alkohole, die eine Verdunstungszahl unter 35, bevorzugt unter 20 aufweisen. Besonders geeignet sind Alkohole mit bis zu 6, bevorzugt bis zu 4, besonders bevorzugt bis zu 3 Kohlenstoffatome aufweisen. So können erfindungsgemäß beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol und deren Gemische eingesetzt werden.

Geeignete Offenzeit-Verlängerer sind basische NH-funktionelle Verbindungen mit einem pK_a -Wert zwischen 4 und 14 auf. Bevorzugt sind Succinimide, 1,2,4,-Triazole, 1,2,3,-Benzotriazole, 5,5-Diphenylhydantoin, Hydantoin, (RS)-3-Ethyl-3-methylpyrrolidin-2,5-dion und deren Gemische. Besonders bevorzugt sind Succinimide, 1,2,4,-Triazole, 1,2,3,-Benzotriazole und deren Gemischen.

Geeignete anorganische Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Eisenoxide, Chromoxide, Chromtitanate, Bismutvanadat, Cobaltblau und Ruße. Bevorzugt eingesetzte anorganische Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide und Ruße. Geeignete organische Pigmente sind beispielsweise Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 213, Pigment Yellow 83, Pigment Orange 67, Pigment Orange 62, Pigment Orange 36, Pigment Red 170, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:6, Pigment Green 7. Bevorzugt eingesetzte Pigmente sind Pigment Yellow 151, Pigment Orange 67, Pigment Red 170, Pigment Violet 19, Pigment Blue 15:3, Pigment Green 7.

Geeignete Mattierungsmittel sind beispielsweise mikronisierte amorphe Kieselsäuren wie Silicagele oder Fällungskieselsäuren, mikronisierte und gefällte Wachse wie Polyethylenwachse, Polypropylenwachse, Polyamidwachse oder PTFE-Wachse, und auch mikronisierte Polymere wie Harnstoffaldehydharze. Bevorzugt eingesetzte Mattierungsmittel sind mikronisierte und gefällte Polyethylenwachse, Polypropylenwachse, Polyamidwachse, PTFE-Wachse sowie mikronisierte Harnstoffaldehydharze.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können den Beschichtungsstoffen weitere Additive und Hilfsstoffe wie Dispergieradditive, funktionale Füllstoffe und/oder Verlaufsadditive zugesetzt werden, um die erforderlichen Eigenschaften des Beschichtungsstoffs und/oder der Beschichtung zu verbessern.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können weiterhin bis zu 25, bevorzugt 0,00001 bis 8, besonders bevorzugt 0,00001 bis 5 Gew.-% Dispergieradditive enthalten, wobei sich die Mengenangaben jeweils auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs beziehen. Geeignete Dispergieradditive sind beispielsweise hochmolekulare Blockcopolymere mit pigmentaffinen Gruppen, hochverzweigte Polyester und Acrylat-Polyester-Copolymere mit pigmentaffinen Gruppen. Bevorzugt eingesetzte Dispergieradditive sind hochmolekulare Blockcopolymere mit pigmentaffinen Gruppen.

Die Beschichtungsstoffe können weiterhin bis zu 60, bevorzugt 0,00001 bis 50, besonders bevorzugt 0,00001 bis 40 Gew.-% funktionale Füllstoffe enthalten, wobei sich

die Mengenangaben jeweils auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs beziehen. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Carbonate wie Kreide, Kalksteinmehl, Calcit, gefälltes Calciumcarbonat, Dolomit, Bariumcarbonat, Sulfate wie Baryt, Blanc fixe, Calciumsulfat, Silikate wie Talk, Pyrophyllit, Chlorit, Hornblende, Glimmer, Kaolin, Wollastonit, Schiefermehl, gefällte Calciumsilikate, gefällte Aluminiumsilikate, gefällte Calcium-Aluminiumsilikate, gefällte Natrium-Aluminiumsilikate, Feldspäte, Mullit, Kieselsäuren wie Quarz, Quarzgut, Cristobalit, Kieselgur, Kieselerde, gefällte Kieselsäure, Bimsmehl, Perlit, Calcium-Metasilikate, Fasern aus Schmelzen von Glas oder Basalten, Glasmehl, Glaskugeln und Schlacken. Bevorzugt eingesetzte Füllstoffe sind Bariumsulfat, Calciumcarbonat und/oder Talkum.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können weiterhin bis zu 10, bevorzugt 0,00001 bis 5, besonders bevorzugt 0,00001 bis 2 Gew.-% Verlaufsadditive enthalten, wobei sich die Mengenangaben jeweils auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs beziehen. Geeignete Verlaufsadditive sind beispielsweise mittel- bis hochviskose Polyacrylate mit mittlerem Molekulargewicht, Silikone, modifizierte Silikone, Fluortenside und schwerflüchtige Lösemittel mit Verdampfungszahlen von 150 bis 200. Bevorzugt eingesetzte Verlaufsadditive sind Silikone, modifizierte Silikone und Fluortenside.

In weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsformen enthalten die Beschichtungsstoffe darüber hinaus bis zu 50, bevorzugt 0,00001 bis 40, besonders bevorzugt 0,00001 bis 30 Gew.-% aprotische Lösemittel, wobei sich die

Mengenangaben jeweils auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs beziehen. Unter dem Begriff aprotische Lösemittel werden im Folgenden Lösemittel verstanden, die kein ionisierbares Proton im Molekül enthalten. Geeignete aprotische Lösemittel sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ester, Ether, Etherester insbesondere Ethylacetat, Butylacetat, Aceton, n-Butanon, Methylisobutylketon, Methoxypropylacetat sowie Dimethylsulfoxid. Bevorzugt eingesetzte Lösungsmittel sind Ethylacetat, Butylacetat, Aceton, n-Butanon, Methylisobutylketon, Methoxypropylacetat und deren Gemische.

Die als erfindungsgemäße Katalysatoren C eingesetzten Verbindungen sind latente Basen, da das Carbonatsalz gemäß Formel II im Gleichgewicht mit seinen Dissoziationsprodukten Kohlendioxid und der entsprechenden Hydroxid- oder Alkoxy-Base steht. Solange Kohlenmonoxid aus dem System nicht entweichen kann, liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Carbonatsalzes. Erst wenn Kohlendioxid entfernt wird und somit eine hinreichende Menge an Base vorliegt, startet die Vernetzung mittels Michael-Addition. Bei einer Lagerung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in geschlossenen Behältern, aus denen Kohlendioxid nicht entweichen kann, kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff grundsätzlich als ein Einkomponentensystem formuliert werden. Die Lagerstabilität kann jedoch erhöht werden, wenn die einzelnen Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs in Mehrkomponentensystemen formuliert werden. So kann beispielsweise eine Katalysatorkomponente, welche die Katalysatoren C enthält, erst kurz vor der Verarbeitung

mit den Bindemittelkomponenten, welche die CH-acide Verbindungen A und die vinylogen Carbonylverbindungen B enthalten, vermischt werden.

Erfindungsgemäß können die CH-aciden Verbindungen A und die vinylogen Carbonylverbindungen B zusammen mit den eingesetzten Lichtschutzmitteln, Offenzeit-Verlängerern und Topfzeit-Verlängerern in einer Bindemittelkomponente enthalten sein. Diese Bindemittelkomponente kann weiterhin Pigmente, Füllstoffe, zusätzliche weitere Additive sowie Lösemittel enthalten. Die Katalysatoren C sowie gegebenenfalls weitere Lösemittel und Topfzeit-Verlängerer können in einer Katalysatorkomponente enthalten sein. In einer bevorzugten Ausführungsform können die CH-acide Verbindungen A in einer ersten Bindemittelkomponente, die vinylogen Carbonylverbindungen B in einer zweiten Bindemittelkomponente und die Katalysatoren C in einer Katalysatorkomponente vorliegen. In einem solchen Dreikomponenten-System sind bevorzugt die CH-aciden Verbindungen A zusammen mit den Offenzeit-Verlängerern und Lichtschutzmitteln in der ersten Bindemittelkomponente enthalten. Gegebenenfalls kann diese erste Bindemittelkomponente weiterhin Pigmente und Füllstoffe sowie zusätzliche Additive enthalten. In der zweiten Bindemittelkomponente sind bevorzugt die vinylogen Carbonylverbindungen B enthalten. Weiterhin kann auch die zweite Bindemittelkomponente Pigmente, Füllstoffe und zusätzliche Additive enthalten. In der Katalysatorkomponente sind die Katalysatoren C enthalten. Weiterhin kann die Katalysatorkomponente Lösemittel und Topfzeit-Verlängerer enthalten.

Es ist bekannt, dass die Zugabe weiterer Bestandteile, die zur Herstellung einer Beschichtung üblich sind, die Lagerstabilität der RMA-Systeme verringert. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe mit ihrer besonderen Auswahl an Lichtschutzmitteln, Offenzeit-Verlängern, Topfzeit-Verlängern, Pigmenten, Mattierungsmitteln, Dispergieradditiven, Verlaufsadditiven, funktionalen Füllstoffen und aprotischen Lösemitteln weisen im Vergleich zu bisher bekannten Beschichtungsstoffen auf Basis von RMA-Systemen eine unerwartete hohe Lagerstabilität auf.

Weiterhin werden auch die Eigenschaften von Beschichtungen, welche aus Beschichtungsstoffen auf der Basis von RMA-Systemen hergestellt sind, im Unterschied zu Beschichtungen, welche aus Beschichtungsstoffen auf Basis üblicher Bindemitteln wie beispielsweise Epoxidharzen oder Polyurethanen hergestellt sind, stark vom Vorhandensein weiterer Bestandteile des Beschichtungsstoffs beeinträchtigt. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe Beschichtungen ergeben, welche die für eine Verwendung bei Bauteilen für Windkraftanlagen wie Rotorblättern erforderlichen Eigenschaften aufweisen, insbesondere Bewitterungsstabilität, Tieftemperatur-elastizität, Abriebbeständigkeit und Beständigkeit gegen Regen- und Sand-Erosion.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe zumindest - 10 bis 70, bevorzugt 16 bis 60, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-% CH-acide Verbindungen A wie beispielsweise Malonsäureester mit oligomeren und

- polymeren Substituenten auf der Basis von Polyestern, die aus der Umsetzung von zumindest Malonsäure, Malonsäuredimethylester und/oder Malonsäurediethylester mit Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid und Neopentylglycol erhalten werden, sowie Acetessigsäureester mit oligomeren und polymeren Substituenten auf der Basis Polyestern, die aus der Umsetzung von zumindest Acetessigsäure, Acetessigsäuremethylester und/oder Acetessigsäureethylester mit Hexahydrophthalsäure und/oder deren Anhydrid und Neopentylglycol erhalten werden,
- 4 bis 40, bevorzugt 8 bis 35, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% vinyloge Carbonylverbindungen B wie beispielsweise Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Ditrimehylolpropantetraacrylat und/oder Dipentaerithritolhexaacrylat,
 - 0,1 bis 15, bevorzugt 0,2 bis 10, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-% Katalysatoren C wie beispielsweise Tetrabutylammoniummethylcarbonat, Tetrabutylammoniumethylcarbonat, Tetrabutylammoniumhydrogencarbonat, Tetrapropylammoniummethylcarbonat, Tetrapropylammoniumethylcarbonat, Tetrapropylammoniumhydrogencarbonat und deren Gemische,
 - 0,00001 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% Lichtschutzmittel wie beispielsweise substituierte 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine, 2-Hydroxyphenyltriazine, 2-Hydroxybenzophenone und deren Gemische,
 - 0,00001 bis 20, bevorzugt 0,01 bis 10, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% Offenzeit-Verlängerer wie beispielsweise Succinimide, 1,2,4,-Triazole, 1,2,3,-Benzotriazole und deren Gemische,

- 0,00001 bis 20, bevorzugt 0,01 bis 15, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% Topfzeit-Verlängerer wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol und deren Gemische,
- 0,00001 bis 70, bevorzugt 10 bis 65, besonders bevorzugt 15 bis zu 40 Gew.-% anorganische und/oder organische Pigmente wie beispielsweise Titandioxid, Eisenoxide, Ruße, Pigment Yellow 151, Pigment Orange 67, Pigment Red 170, Pigment Violet 19, Pigment Blue 15:3, Pigment Green 7 und deren Gemische, und
- 0,00001 bis 25, bevorzugt 1 bis 25, besonders bevorzugt 5 bis 20, ganz besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew.-% Mattierungsmittel wie beispielsweise mikronisierte und gefällte Polyethylenwachse, Polypropylenwachse, Polyamidwachse, PTFE-Wachse sowie mikronisierte Harnstoffaldehydharze und deren Gemische,
- 0 bis 25, bevorzugt 0,00001 bis 8, besonders bevorzugt 0,00001 bis 5 Gew.-% Dispergieradditive wie beispielsweise hochmolekulare Blockcopolymere mit pigmentaffinen Gruppen,
- 0 bis 10, bevorzugt 0,00001 bis 5, besonders bevorzugt 0,00001 bis 2 Gew.-% Verlaufsadditive Silikone, modifizierte Silikone und Fluortenside,
- 0 bis 60, bevorzugt 0,00001 bis 40, besonders bevorzugt 0,00001 bis zu 30 Gew.-% funktionale Füllstoffe wie beispielsweise Bariumsulfat, Calciumcarbonat und/oder Talkum und
- 0 bis 50, bevorzugt 0,00001 bis 40, besonders bevorzugt 0,00001 bis 30 Gew.-% aprotische Lösemittel wie beispielsweise Ethylacetat, Butylacetat, Aceton, n-Butanon, Methylisobutylketon, Methoxypropylacetat und deren Gemische,

wobei sich die Mengenangaben jeweils auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs beziehen.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können zur Herstellung von flexiblen Beschichtung eingesetzt werden wie sie beispielsweise zur Beschichtung von Rotorblättern von Windkraftanlagen verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und Beschichtungen weisen gegenüber den bisher bekannten RMA-Beschichtungsstoffen und RMA-Beschichtungen überraschenderweise eine deutlich höhere Lagerstabilität auf. Auch zeigen sie ein verbessertes Trockungsverhalten. Die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen erhaltenen Beschichtungen weisen darüber hinaus eine verbesserte Lichtstabilität auf, insbesondere weniger Vergilbung und höhere Glanzhaltung.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe weisen Topfzeiten größer gleich 1 Stunde, bevorzugt größer gleich 2 Stunden, besonders bevorzugt zwischen 2 und 4 Stunden auf. Üblicherweise wird die Topfzeit über die Auslaufzeit aus einem Auslaufbecher bestimmt. Das Ende der Topfzeit ist festgelegt, als der Zeitpunkt, in dem die Auslaufzeit den doppelten Wert der Startauszeit zeigt. Die Prüfmethode wird unten in den Beispielen ausführlich beschrieben. Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe Offenzeiten von größer gleich 15 Minuten, bevorzugt größer 20 Minuten, besonders bevorzugt größer gleich 25 Minuten. Neben den langen Topf- und Offenzeiten zeigen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe überraschenderweise ein ungewöhnlich breites Klimafenster, in dem sie ohne Beeinträchtigung verarbeitet werden können. Sie sind beispielsweise bei

Temperaturen bis zu 45 °C und bei relativer Luftfeuchte bis zu 99 % verarbeitbar. Darüber hinaus zeigen sie eine lange Overspray-Aufnahme, beispielsweise über einen Zeitraum von mehr als 15 Minuten. Im Unterschied zu üblicherweise eingesetzten Beschichtungsstoffen auf Polyurethan-Basis weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe deutlich verkürzte Trocknungszeiten auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe zur Herstellung eines Decklacks für Substrate aus faserverstärkten Kunststoffen eingesetzt. Bauteile aus faserverstärkten Kunststoffen müssen beim Einsatz im Außenbereich hinreichend bewitterungsstabil sein, d.h. resistent gegenüber UV-Strahlung und Feuchte sein. Daher werden Bauteile im Außenbereich wie beispielsweise Rotorblätter für Windkraftanlagen in der Regel durch die Aufbringung eines entsprechenden Decklacks geschützt. Decklacke für Rotorblätter müssen darüber hinaus bei Umgebungstemperaturen zwischen -40 bis +60 °C hinreichend flexibel und ausreichend fest sein, um Erosionseffekte durch Partikel wie Staub, Eispartikel oder Regentropfen zu vermeiden oder zumindest zu vermindern. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen neben hohen Bewitterungsstabilitäten die erforderlichen Tieftemperatur-elastizitäten, Abriebbeständigkeiten und Beständigkeiten gegen Regen- und Sand-Erosion auf.

Mit ihren Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff vor allem für eine Verwendung zur Beschichtung großer Bauteile geeignet. Sie sind insbesondere zur Beschichtung großflächiger Bauteile aus

faserverstärkten Kunststoffsubstraten wie sie beispielsweise zum Bau von Rotorblättern in Windkraftanlagen verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Verfahren zur Beschichtung von Bauteilen. Die erfindungsgemäßen Verfahren umfassen dabei die Schritte (a) Applizieren des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs auf der Oberfläche eines Substrats und (b) Aushärten des applizierten Beschichtungsstoffs für 0,5 bis 12, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4 Stunden bei Temperaturen zwischen 5 bis 45, bevorzugt 15 bis 40, besonders bevorzugt 20 bis 35 °C.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe weisen überdurchschnittlich hohe Festkörpergehalte auf und enthalten dementsprechend geringe Anteile an leichtflüchtigen organischen Substanzen wie beispielsweise Lösemitteln. Der Festkörpergehalt ist definiert als der Massenanteil eines Beschichtungsstoffs, der beim Eindampfen bei 105 °C nach 30 Minuten als Rückstand verbleibt. Im Wesentlichen besteht der Festkörper in der Regel aus Bindemittel, nicht flüchtigen Additiven, Pigmenten und Füllstoffen. Die Festkörpergehalte der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe liegen zwischen 65 und 95, bevorzugt 70 und 90, besonders bevorzugt zwischen 75 und 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsstoffs.

Üblicherweise sind Beschichtungsstoffe mit hohen Festkörpergehalten mit den üblichen Spritzverfahren schlecht verarbeitbar. Im Unterschied dazu können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe ohne Weiteres mit

Hilfe von hydraulischem Höchstdruckspritzen (Airless), Airless-Spritzen mit Luftunterstützung (Airmix) sowie mit Hilfe von pneumatischen Spritzen oder Druckluftspritzen appliziert werden. Auch bei diesen Applikationsverfahren werden hier überraschenderweise Oberflächen hoher Güte erhalten. Erfindungsgemäß besonders geeignet sind Airless- und Airmix-Spritzverfahren sowie die Applikation mittels Rolle.

Bauteile aus faserverstärkten Kunststoffen weisen in der Regel sehr raue Oberflächen auf, die vor einer Beschichtung geglättet werden müssen beispielsweise durch Spachteln und Schleifen der Oberfläche. Diese Vorbehandlungsverfahren sind bekannt und dem Fachmann geläufig. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen werden in der Regel auf so vorbehandelte Oberflächen aufgebracht. Sie können dabei mit so hoher Schichtdicke appliziert werden, dass die ausgehärtete Beschichtung auch bei ungenügend vorbehandelten Substratoberflächen keine Beeinträchtigungen ihrer Oberflächenqualität zeigt. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können dabei Trockenschichtdicken zwischen 80 bis 150 μm aufweisen.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens werden alle Komponenten des eingesetzten Beschichtungsstoffs vor der Applikation vermischt. Die Mischung kann dabei manuell oder maschinell erfolgen. In einer weiteren Ausführungsform kann ein Beschichtungssystem mit zumindest einer zusätzlichen Beschichtung hergestellt werden, indem auf der ersten Beschichtung weitere Beschichtungsstoffe appliziert und ausgehärtet werden. Diese zweite Beschichtung kann dabei auch nur partiell aufgebracht werden, um farbige Muster wie leuchtfarbige

Warnstreifen oder besondere Verstärkungen wie einen Kantenschutz zu erzeugen.

Da die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe bei Raumtemperatur ausgehärtet werden können, sind sie vor allem zur Beschichtung von großen Bauteilen wie Rotorblätter von Windkraftanlagen geeignet. In den zurzeit betriebenen Windkraftanlagen werden Rotorblätter mit Blattlängen von zu bis 65 Metern im Onshore- und bis zu 85 Metern im Offshorebereich eingesetzt.

Beispiele

Die Herstellung der Beschichtungsstoffe erfolgt nach den lacktechnischen Standards, welche dem Fachmann bekannt und geläufig sind. Die in der Beispielrezeptur 1 eingesetzte Katalysatorlösung wird hergestellt indem zu einer Lösung von 17,1 g Tetrabutylammoniumhydroxid in 14 g Wasser 42,8 g Diethylcarbonat und 26,1 g i-Propanol gegeben werden.

Beispielrezeptur 1: Decklack

Substanz	Menge [Gew.-%]
Bindemittelkomponente 1	
malonatfunktioneller Polyester mit einer Konzentration an aciden Protonen von 5,66 mol/kg bezogen auf den lösemittelfreien Polyester, 85%ig in Butylacetat	27
Titandioxid	25
hochmolekulares Blockcopolymer mit pigmentaffinen Gruppen	1
Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-sebacat	1
Succinimid	0,8
Butylacetat	11
polyester-modifiziertes Polydimethylsiloxan	0,2
mikronisiertes Harnstoffaldehydharz	11
Bindemittelkomponente 2	
Ditrimethylolpropantetraacrylat	11
Hexandioldiacrylat	4
Katalysatorkomponente	
Katalysatorlösung	3
Ethanol	3
Methylethylketon	2

Für eine Beurteilung der Lagerstabilität der Beschichtungsstoffe wurden Topfzeit und Trocknungszeit der Beispielrezeptur 1 bestimmt. Dabei wurden jeweils Proben nach 1 Tag Lagerung bei 23 °C, nach 28 Tage Lagerung bei 40 °C und 1 Jahr Lagerung bei 20 bis 23 °C geprüft bzw. zur Herstellung einer Beschichtung eingesetzt.

Bestimmung der Topfzeit: Die Topfzeit wird mit Hilfe eines Auslaufbeckers bestimmt. Bei diesem Verfahren wird eine Flüssigkeit in einen Becher mit definiertem Volumen gefüllt, der in seinem Boden eine definierte Düse aufweist. Der Beschichtungsstoff läuft durch die Düse aus, wobei die Zeit vom Austritt an bis zum Abriss des Flüssigkeitsstrahls als Auslaufzeit gemessen wird. Sämtliche Vorbereitung und Messungen werden bei einer Temperatur von 23 °C durchgeführt. Zunächst werden alle Komponente des Beschichtungsstoffs vermischt und sofort die Auslaufzeit der Mischung gemessen (Start-Auslaufzeit). Die Messung wird in regelmäßigen Zeitabständen wiederholt. Das Ende der Topfzeit ist erreicht, wenn die Auslaufzeit das Doppelte der Startauslaufzeit aufweist.

Bestimmung der Trocknungszeit: Zur Bestimmung der Trocknungszeit wird ein Trocknungsrecorder, Trocknungszeitmessgerät der Firma BYK Gardener, eingesetzt. Hierbei wird der zu untersuchende Beschichtungsstoff mit Hilfe eines Filmziehers gleichmäßig auf Glasstreifen appliziert. Die Glasstreifen werden anschließend in einen linearen Recorder gelegt. Dann werden Nadeln auf die Beschichtung aufgesetzt und mit einer definierten, konstanten Geschwindigkeit über den trocknenden Film gezogen. Dabei entsteht ein charakteristisches

Trocknungsbild der Beschichtung, in dem die einzelnen Zeitabschnitte die unterschiedlichen Härstungsstadien zeigen: Verlauf oder Offenzeit, Grundspur, Filmaufriss und Oberflächenspur. Die Aushärtung des Beschichtungsstoffs beginnt dabei mit dem Ende der Offenzeit, d.h. in dem Zeitpunkt, an dem die durch die Nadel in den applizierten Film geritzte Spur sichtbar bleibt. Sie endet mit der Oberflächenspur, d.h. in dem Zeitpunkt, an dem die Nadel keine sichtbar Spur mehr im applizierten Film hinterlässt.

Zur Beurteilung Lagerstabilität des Beschichtungsstoffs wurde auch die Qualität der Beschichtungen, die aus unterschiedlich gelagerten Beschichtungsstoffen der Beispielrezeptur 1 hergestellt wurden, untersucht. Hierzu wurden Bruchdehnung und die Bewitterungsstabilität bestimmt. Es wurden jeweils Proben nach 1 Tag Lagerung bei 23 °C, nach 28 Tagen Lagerung bei 40 °C und bei 1 Jahr Lagerung bei 20 bis 23 °C zur Herstellung einer Beschichtung eingesetzt. Zur Herstellung der Probekörper wurde Beispielrezeptur 1 auf grundierete Aluminiumplatten mittels Becherpistole appliziert und bei Raumtemperatur ausgehärtet.

Bestimmung der Bruchdehnung: Die Bruchdehnung wird über Dornbiegeversuch bestimmt. Dazu werden die Probekörper, um einen Dorn gebogen. Je kleiner der Radius des Dorns, um den die Platte ohne eine Beschädigung oder Bruch der Beschichtung gebogen werden kann, desto größer ist die Bruchdehnung der Beschichtung. Als Messwert wird der Durchmesser des Dorns angegeben.

Bestimmung der Bewitterungsstabilität: Zur Beurteilung der Bewitterungsstabilität der Beschichtungen werden hier die Änderung des Farbtons (ΔE) und die Änderung des Glanzwerts (Restglanzwert) herangezogen. Dazu werden zunächst Farbton und Glanz der Probekörper bestimmt. Anschließend werden die Probekörper einer künstlichen Bewitterung ausgesetzt, welche durch die zyklische Anwendung von Strahlung, Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur eine Freibewitterung simuliert. Dazu wird der Prüfzyklus aus Trocknungsphase und Kondensationsphase 500 Stunden lang wiederholt. In der Trocknungsphase des Prüfzyklus werden die Probekörper 4 Stunden mit einer QUV-B (313) Lampe bei 60°C Schwarztafeltemperatur bestrahlt, in der anschließenden 4 stündigen Kondensationsphase im Wasserdampf kondensiert bei 50°C Schwarztafeltemperatur der Wasserdampf auf den Probekörpern. Nach der Bewitterung werden wieder Farbton und Glanz der Probekörper bestimmt. Die Farbtonänderungen der Beschichtungen werden mit dem CIELab-System bestimmt und als ΔE -Werte angegeben. Die Änderungen des Glanzes werden als Restglanzwert angegeben. Dazu wird der Glanz der Beschichtungsoberfläche als Reflektometerwert bestimmt. Der Reflektometerwert einer Probe ist definiert als das Verhältnis der von der Probenoberfläche und einer Glasoberfläche mit der Brechzahl 1,567 in Spiegelrichtung reflektierten Lichtströme. Die Messwerte werden mit Hilfe eines üblichen Reflektometers im Winkel 60° bestimmt. Als Restglanzwert wird die Differenz der Reflektorwerte der Probekörper vor der Bewitterung und nach der Bewitterung angegeben, normiert auf den Reflektorwert vor der Bewitterung.

Tabelle: Lagerstabilität Beispielrezeptur 1

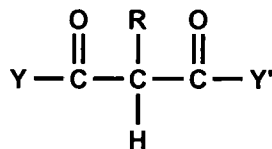
Lagerung	1 Tag, 23°C	28 Tage, 40°C	1 Jahr, 20 - 23 °C
Topfzeit	3 h	3 h	3 h
Offenzeit	16 min	17 min	15 min
Ende Oberflächenspur	45 min	43 min	47 min
Bruchdehnung	20 mm	20 mm	20 mm
Farbton-Änderung (ΔE)	0,28	0,26	0,30
Restglanzwert	96 %	96 %	97 %

Wie die Tabelle zeigt, weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eine hohe Lagerstabilität auf. Nach einer längeren Lagerung bei erhöhter Temperatur zeigen die Beschichtungsstoffe selbst keine Verschlechterung ihrer Verarbeitbarkeit. Auch die daraus hergestellten Beschichtungen zeigen keine Beeinträchtigungen ihrer Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Beschichtungsstoff zur Herstellung einer Beschichtung aufweisend zumindest
 - 15 bis 70 Gew.-% ein oder mehrere CH-acide Verbindungen A,
 - 4 bis 40 Gew.-% ein oder mehrere vinyloge Carbonylverbindungen B,
 - 0,1 bis 15 Gew.-% ein oder mehrere latent-basische Katalysatoren C,
 - 0,00001 bis 10 Gew.-% ein oder mehrere Lichtschutzmittel,
 - 0,00001 bis 20 Gew.-% ein oder mehrere Offenzeit-Verlängerer,
 - 0,00001 bis 20 Gew.-% ein oder mehrere Topfzeit-Verlängerer,
 - 0,00001 bis 70 Gew.-% ein oder mehrere anorganische und/oder organische Pigmente, und
 - 0,00001 bis 25 Gew.-% ein oder mehrere Mattierungsmittel,
 bezogen jeweils auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs.

2. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die CH-aciden Verbindungen A Verbindungen der allgemeinen Formel I

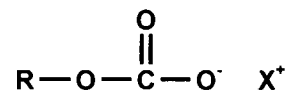


sind, wobei

R Wasserstoff, ein Alkyl- oder Arylrest,

Y ein Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Alkoxy-Rest oder eine Aminogruppe und,
 Y' ein Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Alkoxy-Rest oder eine Aminogruppe ist.

3. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die vinylogenen Verbindungen B Acrylate und/oder Maleate sind.
4. Beschichtungsstoff nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren C substituierte Carbonsäuresalze der Formel



sind, worin

R Wasserstoff, Alkyl- oder Aralkyl- oder ein Polymer-Rest ist,
 X⁺ ein Alkali- oder Erdalkalimetall-Kation, ein quaternäres Ammonium- oder Phosphoniumsalz der Formel (R')₄Y⁺ ist,

worin

Y Stickstoff oder Phosphor ist,
 R' gleich oder verschieden, Wasserstoff, Alkyl-, Aral- oder Aralkyl- oder ein Polymer ist

und worin R und R' eine Ringstruktur bilden oder ein Polymer sind.

5. Beschichtungsstoff nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtschutzmittel ausgewählt sind aus der Gruppe

enthaltend Radikalfänger, UV-Absorber, Quencher und Peroxidzersetzer.

6. Beschichtungsstoff nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Topfzeit-Verlängerer ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend Alkohole, welche bis zu 6 Kohlenstoffatome und eine Verdunstungszahl unter 35 aufweisen.
7. Beschichtungsstoff nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Offenzeit-Verlängerer ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend basische NH-funktionelle Verbindungen, welche pK_a-Wert zwischen 4 und 14 aufweisen.
8. Beschichtungsstoff nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend Titandioxid, Eisenoxide, Chromoxide, Chromtitanate, Bismutvanadat, Cobaltblau, Ruße, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 213, Pigment Yellow 83, Pigment Orange 67, Pigment Orange 62, Pigment Orange 36, Pigment Red 170, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:6 und Pigment Green 7.
9. Beschichtungstoff nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mattierungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend Silicagele, Fällungskieselsäuren, mikronisierte Wachse, gefällte Wachse und mikronisierte Polymere.

10. Beschichtungsstoff nach einem der voranstehen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff weiterhin bis zu 25 Gew.-% ein oder mehrere Dispergieradditive aufweist.
11. Beschichtungsstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispergieradditive ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend hochmolekulare Blockcopolymeren mit pigmentaffinen Gruppen, hochverzweigte Polyester und Acrylat-Polyester-Copolymeren mit pigmentaffinen Gruppen.
12. Beschichtungsstoff nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff weiterhin bis zu 60 Gew.-% ein oder mehrere funktionale Füllstoffe aufweist.
13. Beschichtungsstoff nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionalen Füllstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend Carbonate, Sulfate, Silikate und Kieselsäuren.
14. Beschichtungsstoff nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff weiterhin bis zu 50 Gew.-% ein oder mehrere aprotische Lösemittel aufweist.
15. Beschichtungsstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösemittel ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend aliphatische Kohlenwasserstoffe, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ester, Ether, Etherester insbesondere Ethylacetat,

Butylacetat, Aceton, n-Butanon, Methylisobutylketon, Methoxypropylacetat und Dimethylsulfoxid.

16. Beschichtungsstoff nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff weiterhin bis zu 10 Gew.-% ein oder mehrere Verlaufsadditive enthält.
17. Beschichtungsstoff nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Verlaufsadditive ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend mittel- bis hochviskose Polyacrylate mit mittlerem Molekulargewicht, Silikone, modifizierte Silikone, Fluortenside und schwerflüchtige Lösemittel mit Verdampfungszahlen von 150 bis 200.
18. Verwendung des Beschichtungsstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung zumindest einer Beschichtung.
19. Verwendung nach Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe zur Herstellung von Decklacken eingesetzt werden.
20. Verfahren zur Beschichtung eines Bauteils aufweisend die Schritte (a) Applizieren eines Beschichtungsstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 17 auf einem Substrat und (b) Aushärten der applizierten Schicht bei Temperaturen zwischen 5 und 45 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 12 Stunden.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff mittels hydraulischen

Spritzverfahren, pneumatischen Spritzverfahren, Druckluftspritzverfahren oder mit Hilfe von Rollen appliziert wird.

22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass alle Komponenten des Beschichtungsstoffs vor Schritt (a) vermischt werden.
23. Bauteil beschichtet mit zumindest einer Beschichtung hergestellt aus einem Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 17.
24. Bauteil nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil ein Rotorblatt einer Windkraftanlage ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2016/000169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D4/06 C08F222/14 C09D135/02
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)
C08F

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	WO 2013/050574 A1 (NUPLEX RESINS BV [NL]) 11 April 2013 (2013-04-11) claims	1-24
X	WO 2013/050623 A1 (NUPLEX RESINS BV [NL]) 11 April 2013 (2013-04-11) paragraph [0040] - paragraph [0046] claims	1-24
X	EP 2 374 836 A1 (NUPLEX RESINS BV [NL]) 12 October 2011 (2011-10-12) cited in the application claims	1-24
X	EP 1 245 590 A1 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 2 October 2002 (2002-10-02) claims	1-24
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 30 June 2016	Date of mailing of the international search report 06/07/2016
---	--

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 Kaumann, Edgar
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2016/000169

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 326 723 A1 (ROHM & HAAS [US]) 9 August 1989 (1989-08-09) claims -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2016/000169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2013050574	A1	11-04-2013	CN 104039869 A	10-09-2014
			EP 2764036 A1	13-08-2014
			US 2014220252 A1	07-08-2014
			WO 2013050574 A1	11-04-2013

WO 2013050623	A1	11-04-2013	AU 2012320414 A1	01-05-2014
			CN 103890049 A	25-06-2014
			EP 2764038 A1	13-08-2014
			JP 5910952 B2	27-04-2016
			JP 2014529001 A	30-10-2014
			KR 20140080499 A	30-06-2014
			RU 2014111980 A	20-11-2015
			SG 11201401427Q A	26-09-2014
			US 2014235785 A1	21-08-2014
			WO 2013050623 A1	11-04-2013

EP 2374836	A1	12-10-2011	CN 102834436 A	19-12-2012
			CN 102834437 A	19-12-2012
			CN 102844361 A	26-12-2012
			EP 2374836 A1	12-10-2011
			EP 2556106 A1	13-02-2013
			EP 2556107 A1	13-02-2013
			EP 2556108 A1	13-02-2013
			EP 2985308 A1	17-02-2016
			ES 2500090 T3	30-09-2014
			JP 5878163 B2	08-03-2016
			JP 2013528670 A	11-07-2013
			KR 20130050295 A	15-05-2013
			SG 184303 A1	29-11-2012
			TW 201202314 A	16-01-2012
			US 2013041091 A1	14-02-2013
			US 2013053505 A1	28-02-2013
			US 2013210986 A1	15-08-2013
			US 2016168320 A1	16-06-2016
WO 2011124663 A1	13-10-2011			
WO 2011124664 A1	13-10-2011			
WO 2011124665 A1	13-10-2011			

EP 1245590	A1	02-10-2002	CA 2378995 A1	27-09-2002
			DE 60223615 T2	23-10-2008
			EP 1245590 A1	02-10-2002
			JP 3984488 B2	03-10-2007
			JP 2002356655 A	13-12-2002
			US 2002188072 A1	12-12-2002
US 2004219381 A1	04-11-2004			

EP 0326723	A1	09-08-1989	AT 87320 T	15-04-1993
			AU 599453 B2	19-07-1990
			BR 8800470 A	12-09-1989
			CN 1034734 A	16-08-1989
			DE 3879669 T2	14-10-1993
			EP 0326723 A1	09-08-1989
			ES 2046291 T3	01-02-1994
			GR 3007467 T3	30-07-1993
			HK 88093 A	03-09-1993
			JP 2993567 B2	20-12-1999
			JP H01204919 A	17-08-1989
			SG 62593 G	06-08-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2016/000169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		ZA 8800725 A	04-08-1988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09D4/06 C08F222/14 C09D135/02 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F		
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	WO 2013/050574 A1 (NUPLEX RESINS BV [NL]) 11. April 2013 (2013-04-11) Ansprüche -----	1-24
X	WO 2013/050623 A1 (NUPLEX RESINS BV [NL]) 11. April 2013 (2013-04-11) Absatz [0040] - Absatz [0046] Ansprüche -----	1-24
X	EP 2 374 836 A1 (NUPLEX RESINS BV [NL]) 12. Oktober 2011 (2011-10-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-24
X	EP 1 245 590 A1 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) Ansprüche ----- -/--	1-24
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juni 2016		06/07/2016
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 Kaumann, Edgar

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 326 723 A1 (ROHM & HAAS [US]) 9. August 1989 (1989-08-09) Ansprüche -----	1-24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2016/000169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013050574 A1	11-04-2013	CN 104039869 A	10-09-2014
		EP 2764036 A1	13-08-2014
		US 2014220252 A1	07-08-2014
		WO 2013050574 A1	11-04-2013

WO 2013050623 A1	11-04-2013	AU 2012320414 A1	01-05-2014
		CN 103890049 A	25-06-2014
		EP 2764038 A1	13-08-2014
		JP 5910952 B2	27-04-2016
		JP 2014529001 A	30-10-2014
		KR 20140080499 A	30-06-2014
		RU 2014111980 A	20-11-2015
		SG 11201401427Q A	26-09-2014
		US 2014235785 A1	21-08-2014
		WO 2013050623 A1	11-04-2013

EP 2374836 A1	12-10-2011	CN 102834436 A	19-12-2012
		CN 102834437 A	19-12-2012
		CN 102844361 A	26-12-2012
		EP 2374836 A1	12-10-2011
		EP 2556106 A1	13-02-2013
		EP 2556107 A1	13-02-2013
		EP 2556108 A1	13-02-2013
		EP 2985308 A1	17-02-2016
		ES 2500090 T3	30-09-2014
		JP 5878163 B2	08-03-2016
		JP 2013528670 A	11-07-2013
		KR 20130050295 A	15-05-2013
		SG 184303 A1	29-11-2012
		TW 201202314 A	16-01-2012
		US 2013041091 A1	14-02-2013
		US 2013053505 A1	28-02-2013
		US 2013210986 A1	15-08-2013
		US 2016168320 A1	16-06-2016
WO 2011124663 A1	13-10-2011		
WO 2011124664 A1	13-10-2011		
WO 2011124665 A1	13-10-2011		

EP 1245590 A1	02-10-2002	CA 2378995 A1	27-09-2002
		DE 60223615 T2	23-10-2008
		EP 1245590 A1	02-10-2002
		JP 3984488 B2	03-10-2007
		JP 2002356655 A	13-12-2002
		US 2002188072 A1	12-12-2002
US 2004219381 A1	04-11-2004		

EP 0326723 A1	09-08-1989	AT 87320 T	15-04-1993
		AU 599453 B2	19-07-1990
		BR 8800470 A	12-09-1989
		CN 1034734 A	16-08-1989
		DE 3879669 T2	14-10-1993
		EP 0326723 A1	09-08-1989
		ES 2046291 T3	01-02-1994
		GR 3007467 T3	30-07-1993
		HK 88093 A	03-09-1993
		JP 2993567 B2	20-12-1999
		JP H01204919 A	17-08-1989
		SG 62593 G	06-08-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2016/000169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		ZA 8800725 A	04-08-1988