



**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b>   <b>C09D 7/14, 5/02</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 92/17554</b>   <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 15. Oktober 1992 (15.10.92)</p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP92/00351  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 19. Februar 1992 (19.02.92)   <b>(30) Prioritätsdaten:</b>      P 41 10 520.6      30. März 1991 (30.03.91)      DE   <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE).   <b>(72) Erfinder; und</b>  <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> MAYER, Bernd [DE/DE]; Hölderlinweg 55, D-4400 Münster (DE). PIONTEK, Susanne [DE/DE]; Karl-Immermann-Straße 20, D-4400 Münster (DE). WEGNER, Egon [DE/DE]; Eickenbecker Straße 53, D-4406 Drensteinfurt 3 (DE).</p>		<p><b>(74) Anwalt:</b> LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).   <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.   <b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p><b>(54) Title:</b> MIXING SYSTEM FOR PRODUCING WATER-DILUTABLE COATINGS   <b>(54) Bezeichnung:</b> MISCHSYSTEM ZUR HERSTELLUNG WASSERVERDÜNNBARER ÜBERZUGSMITTEL   <b>(57) Abstract</b>       The present invention relates to a mixing system for producing water-dilutable coatings with precisely determined hues from various basic colours in which the mixing system contains: A) various basic colours A containing less than 5 % wt. water, at least one colouring and effect-producing pigment, an organic solvent, at least one water-dilutable or water-dispersable binder and possibly auxiliary materials and additives, and B) at least one water-containing, unpigmented component B. The present invention also relates to a process for making coatings using this mixing system and the use of the mixing system for producing water-based paints for coating automobile coachwork and/or plastic components, especially for automobile paintwork repairs.   <b>(57) Zusammenfassung</b>       Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mischsystem für die Herstellung von wasserverdünnbaren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Mischsystem A) verschiedene Basisfarben A, die weniger als 5 Gew.-% Wasser, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdünnbare oder wasserdispersierbares Bindemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, und B) mindestens eine wasserenthaltende, pigmentfreie Komponente B enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln unter Einsatz dieses Mischsystems sowie die Verwendung des Mischsystems zur Herstellung von Wasserbasislacken für die Beschichtung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteilen, insbesondere für die Autoreparaturlackierung.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

1

1

5

Mischsystem zur Herstellung wasserverdünnter Überzugsmittel

- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mischsystem zur Herstellung von wasserverdünnter Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben.
- Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieser Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben getrennt gelagert und erst kurz vor der Applikation zu dem Überzugsmittel in dem gewünschten Farbton gemischt werden.
- 15
- 20 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung noch die Verwendung des Mischsystems zur Herstellung von Wasserbasislacken für die Beschichtung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteilen sowie zur Herstellung von wäßrigen Überzugsmitteln für die Reparaturlackierung.
- 25 Übliche Verfahren zur Ausbesserung von Schädstellen an einer gegebenenfalls mehrschichtigen Lackierung beinhalten die sorgfältige Reinigung und Schleifen, ggf. Spachteln und Füllern an der Schädstelle. Danach wird die Schädstelle ggf. nach einer weiteren Vorbehandlung üblicherweise deckend und auslaufend in
- 30 die angrenzenden Bereiche hinein mit Effektlacken, wie z. B. Metallicbasislacken, oder mit Unilacken ge-

35

1 spritzt. Nach Antrocknung des so hergestellten Über-  
zuges werden der Überzug und die angrenzenden Teile  
mit einem Klarlack überspritzt und nach einer ggf.  
notwendigen Ablüftzeit wird der Klarlacküberzug ge-  
5 meinsam mit den vorher aufgebrauchten Schichten vor-  
zugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 100 °C ge-  
trocknet.

Als Effekt-Lacke und/oder im Zweischichtverfahren auf-  
gebrachte Unilacke für das Ausbessern von Schad-  
10 stellen werden üblicherweise festkörperarme Lacke ver-  
wendet, die neben Bindemitteln farb- und/oder effekt-  
gebende Pigmente und einen hohen Anteil organischer  
Lösemittelgemische enthalten.

Diese Lacke werden entweder vom Lackhersteller im ge-  
wünschten Farbton geliefert, oder der Farbton wird  
15 vor der Applikation aus einem Mischsystem mehrerer Ba-  
sisfarben hergestellt. Diese Herstellung aus einem  
Mischsystem hat den Vorteil, daß nicht jeder Farbton  
einzeln hergestellt und bevorratet werden muß und daß  
20 somit Produktions-, Distributions- und Lagerhaltungs-  
kosten gesenkt werden können. In beiden Fällen ist es  
notwendig, daß die gelieferten Lacke eine ausreichen-  
de Lagerstabilität (mindestens 12 Monate) aufweisen.  
Für ein Mischsystem hat außerdem die Farbtongenaugig-  
25 keit der Basisfarben eine große Bedeutung.

Während im Bereich der Serienlackierung zunehmend was-  
serverdünnbare Basislacke eingesetzt werden, werden  
im Bereich der Autoreparaturlackierung noch konventio-  
30 nelle, d.h. lösemittelhaltige, Basislacke eingesetzt.  
Diese bisher für die Reparaturlackierung verwendeten  
festkörperarmen Basislacke haben eine von den bisher  
für die Serienlackierung verwendeten wasserverdünnbaren  
Basislacken deutlich verschiedene Zusammen-  
35 setzung. So erfolgt beispielsweise die Rheologie-  
steuerung bei den konventionellen Systemen zum

1 größten Teil über die Verdunstungsgeschwindigkeit der  
organischen Lösemittel (Festkörperanstieg zwischen  
Applikationsgerät und zu lackierendem Objekt),  
während bei den wäßrigen Systemen die Rheologie-  
5 steuerung durch externe Verdickungsmittel oder durch  
entsprechende Modifikationen im Bindemittel erfolgt.  
Für den Übergang von konventionellen zu wasserverdün-  
baren Systemen ist daher ein bloßer Austausch der ver-  
wendeten Bindemittel gegen wasserverdünnbare Bindemit-  
10 tel nicht ausreichend.  
Auch der Einsatz der im Bereich der Serienlackierung  
verwendeten wasserverdünnbaren Systeme im Bereich der  
Reparaturlackierung ist aufgrund der unterschied-  
lichen Anforderungen an die Systeme in beiden Be-  
15 reichen zur Zeit nicht möglich. Die für die Serien-  
lackierung (Fahrzeugerstlackierung) verwendeten was-  
serverdünnbaren Metallic-Basislacke weisen nämlich  
keine für den Bereich der Reparaturlackierung aus-  
reichende Lagerstabilität auf, da bei diesen wasser-  
20 verdünnbaren Lacken Probleme bei der Ga-  
sungsstabilität ( $H_2$ -Bildung durch Reaktion von Wasser  
mit der Aluminiumbronze) und/oder Effektstabilität  
auftreten. Beides beeinträchtigt nachhaltig den Farb-  
ton bzw. die Aufsichthelligkeit der resultierenden Be-  
25 schichtungen. Daher sind diese Systeme in der Re-  
paraturlackierung nicht zum Einsatz gekommen.

Aber nicht nur Effektpigmente enthaltende wasser-  
dünnbare Lacke zeigen Probleme hinsichtlich der Lager-  
30 stabilität. Auch farbgebende Pigmente können durch  
längere Einwirkung von Wasser, z. B. in alkalischem  
Medium, angegriffen werden. Um keiner zu großen Ein-  
schränkung bei der Auswahl der handelsüblichen Pigmen-  
te zu unterliegen, besteht auch ein Bedarf für die  
35 Formulierung von lagerstabilen Basisfarben mit diesen  
farbgebenden Pigmenten.

1 Aus wirtschaftlichen Gründen, zur Verbesserung der Ar-  
beitssicherheit (Brandschutz) und zur Verringerung  
der Umweltbelastung beim Trocknen der Lackfilme ist  
5 man auch im Bereich der Reparaturlackierung bemüht,  
organische Lösemittel in den Überzugsmitteln so weit  
wie möglich zu reduzieren. Die mangelnde Lagersta-  
bilität der bekannten wasserverdünnbaren Basislacke  
verhinderte jedoch bisher den Aufbau eines oben be-  
10 schriebenen Mischsystems aus derartigen wasserver-  
dünnbaren Basislacken.

Aus der EP-A-320 552 ist nun ein Verfahren zur Her-  
stellung eines mehrschichtigen Überzugs bekannt, bei  
dem auf das mit einem Füller versehene Substrat zu-  
15 nächst eine wäßrige, bevorzugt Metallicpigmente ent-  
haltende Überzugszusammensetzung aufgebracht und ge-  
trocknet wird, ehe ein üblicher Wasserbasislack und  
anschließend ein Klarlack aufgebracht werden. Durch  
die Applikation der wäßrigen Überzugszusammensetzung  
20 vor der Basecoat/Clearcoat-Beschichtung soll eine Ver-  
besserung des Metalleffektes, insbesondere der Auf-  
sichthelligkeit, erreicht werden.

Dieses in der EP-A-320 552 beschriebene Verfahren ist  
hauptsächlich für die Herstellung einer Erst-  
25 lackierung geeignet, jedoch wird in der Beschreibung  
auch auf die Möglichkeit hingewiesen, dieses Ver-  
fahren im Bereich der Reparaturlackierung einzusetzen.

Die in dem Verfahren der EP-A 320 552 eingesetzten  
30 wäßrigen Überzugszusammensetzung werden durch Einar-  
beiten einer Aluminiumpigmentpaste in wäßrige Misch-  
lacke hergestellt. Die verwendete Aluminiumpaste  
stellt dabei eine Anteigung von Aluminium-Bronze in  
organischen Lösemitteln und einem Emulgator dar. Die-  
35 se Aluminiumpaste setzt aber schon innerhalb weniger

- 1 Stunden ab und führt so zu Bodensatz. Dies wiederum  
führt aber regelmäßig zu Farbtonabweichungen. Diese  
abgesetzte Paste ist nur bedingt mit geeigneten Rühr-  
aggregaten aufrührbar. Außerdem stehen Lackierern in  
5 der Regel derartige Rühraggregate nicht zur Verfü-  
gung. Derartige Aluminiumpasten sind daher für den  
Aufbau von Mischsystemen für die Reparaturlackierung  
nicht geeignet.
- 10 Auch die nach Einarbeitung der Aluminiumpaste in die  
wäßrigen Mischlacke erhaltenen wäßrigen Überzugszu-  
sammensetzungen zeigen eine unzureichende Lagerstabi-  
lität, die nicht den Anforderungen der Lackierer ge-  
nügt.
- 15 Weiterhin sind aus der EP-A-195 931 und der  
EP-A-297 576 wäßrige Überzugsmittel für die Her-  
stellung eines Mehrschichtüberzuges im Bereich der Se-  
rienlackierung bekannt. Die Herstellung der wäßrigen  
Überzugsmittel erfolgt durch Einarbeitung einer Pig-  
20 mentpaste in die wäßrige Bindemitteldispersion. Die  
Pigmentpaste wird dabei durch Anreiben der ent-  
sprechenden Pigmente mit möglichst geringen Mengen  
eines Anreibeharzes sowie ggf. mit organischen Löse-  
mitteln und ggf. mit Wasser hergestellt. Der Aufbau  
25 eines Mischsystems für den Bereich der Reparatur-  
lackierung und die hierfür erforderlichen Maßnahmen,  
wie zum Beispiel die getrennte Lagerung einzelner Kom-  
ponenten, sind jedoch in der EP-A-195 931 und der  
EP-A-297 576 nicht beschrieben. Die pigmentierten  
30 wäßrigen Überzugsmittel selbst sind dabei aufgrund  
der unzureichenden Lagerstabilität nicht für den Be-  
reich der Reparaturlackierung geeignet.
- 35 Auch aus der EP-B-38 127 sind wäßrige Überzugsmittel  
für die Herstellung eines Mehrschichtüberzuges im Be-

1 reich der Serienlackierung bekannt. Die Herstellung  
der wäßrigen Überzugsmittel erfolgt wiederum durch  
Einarbeiten einer Pigmentpaste in die wäßrige Binde-  
mitteldispersion. Die Pigmentpaste wird dabei durch  
5 Anreiben der Pigmente mit einem Melaminharz sowie or-  
ganischen Lösemitteln hergestellt. Der Aufbau eines  
Mischsystemes für den Bereich der Reparaturlackierung  
und die hierfür erforderlichen Maßnahmen sind aber  
wiederum nicht beschrieben. Auch diese pigmentierten  
10 wäßrigen Überzugsmittel der EP-B-38 127 sind aufgrund  
einer unzureichenden Lagerstabilität nicht für den Be-  
reich der Reparaturlackierung geeignet.

In der EP-A-368 499 sind wasserverdünnbare, insbeson-  
15 dere Metallicpigmente enthaltende Beschichtungsmassen  
mit einer verbesserten Lagerstabilität beschrieben.  
Die Lagerstabilität wird dadurch erzielt, daß zu-  
nächst eine wasserfreie Bindemittellösung aus 25 bis  
95 Gew.-% eines Polyether- bzw. Polyesterpolyols, 2,5  
20 bis 50 Gew.-% eines Aminoplastharzes und 0 bis  
50 Gew.-% eines organischen Lösemittels hergestellt  
wird, in die die Pigmente eingearbeitet werden. Diese  
Bindemittellösung wird kurz vor der Applikation mit  
Wasser auf die jeweils gewünschte Viskosität einge-  
stellt.

25 In der EP-A-368 499 ist die Verwendung der wasser-  
freien Bindemittellösungen in einem Mischsystem nicht  
beschrieben. Außerdem ist die Verwendung der Be-  
schichtungsmassen der EP-A-368 499 unter Reparaturbe-  
30 dingungen nicht möglich, da der hohe Polyether/Poly-  
ester-Anteil nicht zu ausreichend wasserfesten Filmen  
führt. Ferner ist der erreichte metallische Effekt  
bei weitem nicht ausreichend für die Fahrzeug-  
erst- oder -reparaturlackierung.

35

1  
Schließlich ist es aus dem Zeitschriftenartikel von  
Hauska und Rácz in Farbe und Lack, 93. Jahrgang,  
Heft 2, 1987, Seiten 103 bis 105 bekannt, die Lager-  
5 stabilität von wäßrigen Farbdispersionen u.a. dadurch  
zu verbessern, daß zur Herstellung der wäßrigen Farb-  
dispersionen Aluminiumpasten eingesetzt werden, die  
neben Aluminiumpigment ein Bindemittel enthalten, das  
mit dem Aluminiumpigment mischbar und vor dem Ver-  
10 brauch mit Wasser verdünnbar ist. Die in diesem Zeit-  
schriftenartikel für die Herstellung der Aluminium-  
paste genannten Bindemittel eignen sich jedoch nicht  
für den Einsatz in wäßrigen Überzugsmittel für den Be-  
reich der Autoreparaturlackierung. Entsprechend wird  
15 auch bereits in dem Zeitschriftenartikel festge-  
stellt, daß diese Methode keine industrielle Be-  
deutung hat. Außerdem sind auch in diesem Zeit-  
schriftenartikel der Aufbau eines Mischsystems sowie  
die hierfür erforderlichen Maßnahmen nicht beschrie-  
20 ben.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zu-  
grunde, ein Mischsystem zur Verfügung zu stellen, das  
die Herstellung wasserverdünnbarer Überzugsmittel mit  
25 genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfar-  
ben ermöglicht. Insbesondere sollte dieses Misch-  
system die Herstellung wäßriger Überzugsmittel ermög-  
lichen, die für die Reparaturlackierung, insbesondere  
von Schädstellen an Automobilkarossen, geeignet sind.  
30 Dabei sollte eine hohe Farbtongenauigkeit der Basis-  
farben gewährleistet sein, um so die gewünschten Farb-  
töne ohne aufwendige Maßnahmen beim Lackierer mög-  
lichst exakt und reproduzierbar einstellen zu können.  
Dies bedeutet auch, daß die für den Aufbau dieses  
35 Mischsystem verwendeten Basisfarben eine sehr gute La-  
gerstabilität (> 12 Monate) aufweisen müssen.  
Schließlich sollten die unter Verwendung dieses Misch-

1 systems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel sowohl  
im Falle von Effektlacken als auch im Falle von Uni-  
farbtönen zu Beschichtungen mit guten mechanischen Ei-  
genschaften führen.

5 Dabei sollte dieses Mischsystem die Formulierung von  
Überzugsmitteln gewährleisten, die dieses hohe Quali-  
tätsniveau bei einem im Vergleich zu den üblicherwei-  
se hergestellten Überzugsmitteln verringerten Anteil  
10 an organischen Lösemitteln gewährleisten.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein  
Mischsystem für die Herstellung von wasserverdün-  
baren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung  
aus verschiedenen Basisfarben gelöst, das dadurch ge-  
15 kennzeichnet ist, daß das Mischsystem

A) verschiedene Basisfarben A, die weniger als 5  
Gew.-% Wasser, mindestens ein farb-und/oder  
20 effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel,  
mindestens ein wasserverdünbares oder wasser-  
dispergierbares Bindemittel sowie ggf. Hilfs- und  
Zusatzstoffe enthalten, und

25 B) mindestens eine wasserenthaltende, pigmentfreie  
Komponente B

enthält.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein  
Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Über-  
zugsmitteln mit genau festgelegter Tönung, bei dem  
verschiedene Basisfarben eines Mischsystems getrennt  
hergestellt und gelagert werden und erst kurz vor der  
35 Applikation des Überzugsmittels gemischt werden, da-  
durch gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Misch-  
system eingesetzt wird.

1 Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch  
die Verwendung der Mischsysteme zur Herstellung von  
wäßrigen Überzugsmitteln für die Reparaturlackierung,  
5 insbesondere zur Herstellung von Wasserbasislacken  
für die Reparaturlackierung, insbesondere von Auto-  
mobilkarossen.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß  
durch das erfindungsgemäße Mischsystem die Her-  
10 stellung von wäßrigen Überzugsmassen ermöglicht wird,  
die sich durch eine exakte und reproduzierbare Ein-  
stellung des gewünschten Farbtons auszeichnen, ohne  
daß hierzu aufwendige Maßnahmen erforderlich sind. Ge-  
währleistet wird dies durch eine hohe Farbtongenauig-  
15 keit und eine entsprechend gute Lagerstabilität der  
Basisfarben. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen,  
daß die erfindungsgemäß hergestellten Basisfarben ge-  
gen Einfrieren/Auftauen unempfindlich sind. Weiterhin  
weisen die so hergestellten wäßrigen Überzugsmassen  
20 den Vorteil auf, daß sie zu Beschichtungen mit guten  
mechanischen Eigenschaften führen.

Vorteilhaft ist ferner, daß durch das erfindungsge-  
mäße Mischsystem auch im Bereich der Reparatur-  
25 lackierung Überzugsmittel zur Verfügung gestellt wer-  
den, die den hohen Anforderungen hinsichtlich der Qua-  
lität der Reparaturlackierung gerecht werden und dazu  
als Lösemittel überwiegend Wasser enthalten und in de-  
nen organische Lösemittel nur noch in geringen Mengen  
30 enthalten sind. Neben wirtschaftlichen Vorteilen  
führt dieser reduzierte Lösemittelanteil zur Ver-  
besserung der Arbeitssicherheit (Brandschutz) und zur  
Verringerung der Umweltbelastung beim Trocknen der  
Lackfilme. Dies ist insbesondere im Bereich der Re-  
paraturlackierung von Automobilkarossen von Be-  
35 deutung, da die in diesem Bereich eingesetzten Effekt-

1 lacke üblicherweise einen sehr hohen Lösemittelanteil von bis zu 90 % enthalten, um einen guten Metall-  
effekt zu gewährleisten.

5 Der erfindungsmäÙe Einsatz im wesentlichen wasser-  
freier, bevorzugt völlig wasserfreier Basisfarben,  
bietet außerdem den Vorteil, daß für die Lagerung die-  
ser Basisfarben Behälter verwendet werden können, die  
10 nicht (z. B. durch eine entsprechende Innen-  
lackierung) gegen eine Korrosion durch Wasser ge-  
schützt sein müssen. Weiterhin können für die Formu-  
lierung der Basisfarben unter bestimmten Voraus-  
setzungen auch wasserempfindliche Pigmente eingesetzt  
werden, wodurch die zur Verfügung stehende Auswahl an  
15 Pigmenten erheblich vergrößert wird.

Im folgenden sollen nun die einzelnen Komponenten des  
erfindungsgemäÙen Mischsystems näher erläutert werden.

Die Komponente A des Mischsystems kann alle lacküb-  
lichen Pigmente enthalten, vorausgesetzt, daß sie  
20 nicht innerhalb kurzer Zeit (Zeitspanne zwischen dem  
Zusammenrühren der Komponenten A und B und der Appli-  
kation der Lacke) mit Wasser reagieren und daß sie  
sich nicht in Wasser lösen. Die Komponente A kann da-  
bei Effektpigmente und/oder farbgebende Pigmente auf  
25 anorganischer oder organischer Basis enthalten. Um  
eine möglichst universelle Einsatzbreite zu gewähr-  
leisten und möglichst viele Farbtöne realisieren zu  
können, ist es bevorzugt, ein Mischsystem auf der Ba-  
sis von nur farbgebende Pigmente enthaltenden Kompo-  
30 nenten A und nur Effektpigmente enthaltenden Kompen-  
ten A aufzubauen.

Zur Herstellung der Komponente A können alle üblicher-  
weise bei der Formulierung von wäßrigen Überzugsmi-  
35 teln eingesetzten Effektpigmente eingesetzt werden.

1 Beispiele für geeignete Effektpigmente sind handels-  
übliche Aluminiumbronzen, die gemäß DE-OS 3636183  
chromatierten Aluminiumbronzen, handelsübliche Edel-  
stahlbronzen sowie andere übliche Metallplättchen und  
5 Metallflockenpigmente. Für die Herstellung der Kompo-  
nente A sind auch nicht metallische Effektpigmente,  
wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente  
geeignet.

Beispiele für geeignete farbgebende Pigmente auf an-  
10 organischer Basis sind Titandioxid, Eisenoxide, Ruß  
u.ä. Beispiele für geeignete farbgebende Pigmente auf  
organischer Basis sind Indanthrenblau, Cromophthal-  
rot, Irgazinorange, Sicotransgelb, Heliogengrün u.ä.

15 Als Bindemittel für den Einsatz in der Komponente A  
sind alle wasserverdünnbaren bzw. wasserdispergierba-  
ren Bindemittel geeignet, die üblicherweise in wäßri-  
gen Überzugsmitteln eingesetzt werden und die sich in  
Form organischer Lösungen darstellen lassen. Die Was-  
serverdünbarkeit bzw. Wasserdispergierbarkeit der  
20 Harze kann dabei auch durch Verwendung entsprechender  
Lösevermittler als Cosolvens bzw. Solvens eingestellt  
werden. Entscheidend für die Auswahl der Bindemittel  
ist einerseits die gute Lagerstabilität in orga-  
nischer Lösung, insbesondere auch die Fähigkeit, ein  
25 Absetzen der Pigmente zu vermeiden, sowie anderer-  
seits die problemlose Einarbeitbarkeit der Basisfarbe  
in die Komponente B bzw. die problemlose Einarbeitbar-  
keit der Komponente B in die Basisfarbe. Die Einarbeit-  
barkeit der Basisfarbe in die Komponente B bzw. die umge-  
30 kehrte Einarbeitbarkeit können zwar auch durch die  
Verwendung von Dispergieradditiven, wie zum Beispiel  
ionische oder nichtionische Tenside, gesteuert wer-  
den. Derartige Additive sollten aber in möglichst ge-  
ringen Mengen eingesetzt werden, um die Wasserfestig-  
35 keit der resultierenden Beschichtungen nicht zu beein-  
trächtigen.

1 Insbesondere werden als Bindemittel für die Kompo-  
te A wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare und  
in organischer Lösung darstellbare Polyurethanharze,  
Polyacrylatharze, Polyesterharze und Aminoplastharze  
5 sowie deren Mischungen eingesetzt.

Die als Bindemittel in den Basisfarben eingesetzten  
Polyurethanharze sind prinzipiell bekannt. Geeignet  
sind beispielsweise die in der Literatur für den Ein-  
satz in Wasserbasislacken beschriebenen Polyurethan-  
10 harze, sofern diese Polyurethanharze - in Abwandlung  
der in der jeweiligen Literatur beschriebenen Her-  
stellung - in Form organischer Lösungen darstellbar  
sind.

15 Beispiele für geeignete Polyurethanharze sind die in  
den folgenden Schriften beschriebenen Harze:  
EP-A-355433, DE-OS 3545618, DE-OS 3813866 sowie die  
noch nicht veröffentlichte deutsche Patentanmeldung DE  
20 4005961.8.

Bezüglich näherer Einzelheiten der Herstellung der Po-  
lyurethanharze und Beispiele geeigneter Verbindungen  
sei daher auf diese Schriften verwiesen. Die Poly-  
urethanharze kommen allerdings im Unterschied zu den  
in diesen Schriften beschriebenen Polyurethanharzen  
25 nicht als wäßrige Dispersion, sondern in einem oder  
mehreren organischen Lösungsmitteln gelöst zum Ein-  
satz. Dies bedeutet, daß das Herstellverfahren der er-  
findungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze gegenüber  
den in diesen Schriften beschriebenen Verfahren dahin-  
30 gehend geändert wurde, daß statt der Herstellung  
einer Sekundärdispersion ein Lösen der Polyurethan-  
harze in organischen Lösemitteln erfolgt.

Bevorzugt werden wasserverdünnbare Polyurethanharze  
eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  
35 (Bestimmung: gelpermeationschromatographisch mit Poly-  
styrol als Standard) von 1000 bis 30.000, vorzugs-

1 weise von 1500 bis 20000, sowie eine Säurezahl von 5  
bis 70 mg KOH/g, vorzugsweise 10 bis 30 mg KOH/g auf-  
weisen und durch Umsetzung, vorzugsweise Kettenver-  
längerung, von Isocyanatgruppen aufweisenden Präpoly-  
5 meren herstellbar sind.

Die Herstellung des isocyanatgruppenhaltigen Präpoly-  
meren kann durch Reaktion von Polyolen mit einer Hy-  
droxylzahl von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 1200 mg  
10 KOH/g, mit überschüssigen Polyisocyanaten bei Tempera-  
turen von bis zu 150 °C, bevorzugt 50 bis 130 °C, in  
organischen Lösemitteln, die nicht mit Isocyanaten  
reagieren können, erfolgen. Das Äquivalentverhältnis  
von NCO- zu OH-Gruppen liegt zwischen 2,0:1,0 und  
15 > 1,0:1,0, bevorzugt zwischen 1,4:1 und 1,1:1.

Die zur Herstellung des Präpolymeren eingesetzten Po-  
lyole können niedermolekular und/oder hochmolekular  
sein und sie können reaktionsträge anionische Gruppen  
enthalten. Um die Härte des Polyurethans zu erhöhen,  
20 kann man niedermolekulare Polyole einsetzen. Sie ha-  
ben ein Molekulargewicht von 60 bis zu etwa 400, und  
können aliphatische, alicyclische oder aromatische  
Gruppen enthalten. Es werden dabei Mengen von bis zu  
30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt  
25 etwa 2 bis 20 Gew.-%, eingesetzt.

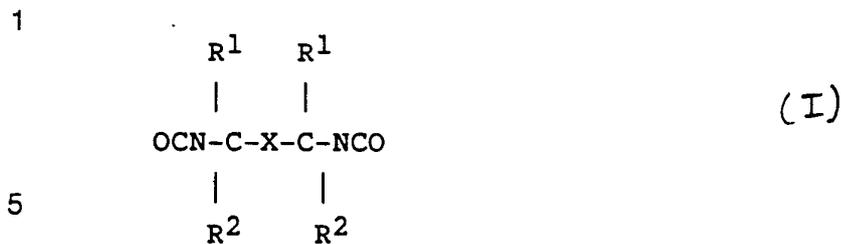
Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhal-  
ten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend li-  
nearen Polyols mit einer bevorzugten OH-Zahl von 30  
bis 150 mg KOH/g zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew.-%  
30 des gesamten Polyols können aus gesättigten und unge-  
sättigten Polyestern und/oder Polyethern mit einer  
Molmasse Mn von 400 bis 5000 bestehen. Die ausgewähl-  
ten Polyetherdirole sollen keine übermäßigen Mengen an  
Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Po-  
35 lymere in Wasser anquellen. Polyesterdirole

1 werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäu-  
ren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen her-  
gestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbon-  
säure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyester-  
5 polyole herzustellen, können in geringem Umfang Poly-  
ole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertig-  
keit eingesetzt werden.

Als typische multifunktionelle Isocyanate werden ali-  
10 phatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Po-  
lyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro  
Molekül verwendet. Bevorzugt werden die Isomeren oder  
Isomerengemische von organischen Diisocyanaten. Auf-  
grund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultravio-  
15 lettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate  
Produkte mit geringer Vergilbungsneigung.

Die zur Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyiso-  
cyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger  
Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt dadurch  
wird keine Gelbildung verursacht. Als Triisocyanate  
20 haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation  
oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Re-  
aktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen  
OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen ent-  
stehen. Die mittlere Funktionalität kann gegebenen-  
25 falls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt wer-  
den.

Zur Herstellung festkörperreicher Polyurethanharzlö-  
30 sungen werden insbesondere Diisocyanate der allge-  
meinen Formel (I)



eingesetzt, wobei X für einen zweiwertigen, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise für einen gegebenenfalls halogen-, methyl- oder methoxy-substituierten Naphtylen-, Biphenylen- oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylrest, besonders bevorzugt für einen 1,3-Phenylrest und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für einen Methylrest stehen.

Diisocyanate der Formel (I) sind bekannt (ihre Herstellung wird beispielsweise in der EP-A-101 832, US-PS-3,290,350, UP-PS-4,130,577 und US-PS-4,439,616 beschrieben) und zum Teil im Handel erhältlich (1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol wird beispielsweise von der American Cyanamid Company unter dem Handelsnamen TMXDI (META)<sup>®</sup> verkauft).

Zusätzlich zu den Diisocyanaten der Formel (I) oder stattdessen können auch noch andere aliphatische und/oder cycloalipatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für zusätzlich einsetzbare Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat genannt.

1 Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser ver-  
trächlich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Be-  
standteile eingebaut und/oder besondere Herstel-  
5 schritte vorgenommen werden. So können zur Her-  
stellung der Polyurethanharze Verbindungen verwendet  
werden, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende  
H-aktive Gruppen und mindestens eine Gruppe enthal-  
ten, die die Wasserdispergierbarkeit gewähr-  
10 (Trägergruppen). Geeignete Trägergruppen sind nicht-  
ionische Gruppen (z. B. Polyether), anionische Grup-  
pen, Gemische dieser beiden Gruppen oder kationische  
Gruppen.

15 So kann eine so große Säurezahl in das Polyurethan-  
harz eingebaut werden, daß das neutralisierte Produkt  
stabil in Wasser zu dispergieren ist. Hierzu dienen  
Verbindungen, die zwei mit Isocyanatgruppen reagieren-  
de H-aktive Gruppen und mindestens eine zur Anionen-  
20 bildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete, mit  
Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbeson-  
dere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre  
Aminogruppen. Gruppen, die zur Anionenbildung be-  
fähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder  
25 Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt werden Carbon-  
säure- oder Carboxylatgruppen verwendet. Sie sollen  
so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des  
Diisocyanats vorzugsweise mit den anderen gegenüber  
Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen des Moleküls rea-  
gieren. Es werden dazu Alkansäuren mit zwei Substi-  
30 tuenten am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt.  
Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkyl-  
gruppe oder eine Alkylolgruppe sein. Diese Polyole ha-  
ben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxyl-  
gruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vor-  
35

- 1 zugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Das Carboxylgruppen enthaltene Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen.
- 5 Die durch die Carboxylgruppen-Neutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen beträgt im allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze beträgt etwa 6 Gew.-%. Die
- 10 Menge an Dihydroxialkansäuren im unneutralisierten-Präpolymeren ergibt eine Säurezahl von wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 10. Bei sehr niedrigen Säurezahlen sind i.a. weitere Maßnahmen zur Erzielung der Wasserdispergierbarkeit erforderlich. Die obere
- 15 Grenze der Säurezahl liegt bei 70, vorzugsweise bei 40 mg KOH/g, bezogen auf den Feststoff.
- Die erfindungsgemäß verwendeten NCO-Präpolymeren können durch gleichzeitige Umsetzung des Polyols oder Polyolgemisches mit einem Diisocyanat-Überschuß hergestellt werden. Andererseits kann die Umsetzung auch
- 20 in vorgeschriebener Reihenfolge stufenweise vorgenommen werden. Beispiele sind in der DE OS 26 24 442 und der DE OS 32 10 051 beschrieben. Die Reaktionstemperatur beträgt bis zu 150 °C, wobei eine Temperatur im Bereich von 50 bis 130 °C bevorzugt wird.
- 25 Die Umsetzung wird fortgesetzt, bis praktisch alle Hydroxylfunktionen umgesetzt sind.
- Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO, bezogen auf Feststoff. Die obere Grenze liegt
- 30 bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-%.

1 Die Umsetzung kann gegebenenfalls in Gegenwart eines  
Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/oder ter-  
tiären Aminen durchgeführt werden. Um die Reaktions-  
teilnehmer in flüssigem Zustand zu halten und eine  
5 bessere Temperaturkontrolle während der Reaktion zu  
ermöglichen, ist der Zusatz von organischen Lösemit-  
teln, die keinen aktiven Wasserstoff nach  
Zerewitinoff enthalten, möglich. Die Menge an Löse-  
mittel kann in weiten Grenzen variieren und sollte  
10 zur Bildung einer Präpolymer-Lösung mit geeigneter  
Viskosität ausreichen. Im allgemeinen werden 10 bis  
70 Gew.-% Lösemittel, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%  
Lösemittel, bezogen auf den Festkörper eingesetzt.

15 Die noch vorhandenen Isocyanatgruppen des Präpolymers  
werden mit einem Modifizierungsmittel umgesetzt. Die-  
se Reaktion führt insbesondere zu einer weiteren Ver-  
knüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts. Die Men-  
ge dieses Modifizierungsmittels wird durch seine  
20 Funktionalität und den NCO-Gehalt des Präpolymeren be-  
stimmt. Das Äquivalentverhältnis der aktiven Wasser-  
stoffatome im Modifizierungsmittel zu den NCO-Gruppen  
im Präpolymer sollte in der Regel geringer als 3:1  
sein und vorzugsweise im Bereich zwischen 1:1 und 2:1  
25 liegen.

Bevorzugt werden als Modifizierungsmittel für die Um-  
setzung mit dem Präpolymer Di-, besonders bevorzugt  
Tri- und/oder Polyole eingesetzt.

30

35

1 Es können aber auch andere Verbindungen mit aktiven  
Wasserstoffatomen als Modifizierungsmittel eingesetzt  
werden, beispielsweise Polyamine, allerdings nur un-  
ter der Voraussetzung, daß die Umsetzung des Präpoly-  
5 mers mit dem Modifizierungsmittel in einem orga-  
nischen Lösemittel durchführbar (kontrollierbar) ist  
und bei dieser Reaktion keine unerwünschten Re-  
aktionen, wie z. B. die bei Einsatz von Polyaminen  
häufig beobachtete Gelierung an der Eintropfstelle  
10 des Amins, auftreten.

Als Beispiel für mindestens drei Hydroxylgruppen ent-  
haltene Polyole seien Trimethylolpropan, Glycerin,  
Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit usw. genannt.  
Bevorzugt wird Trimethylolpropan eingesetzt. Die Um-  
15 setzung des Präpolymeren mit den Tri- und/oder Poly-  
olen wird vorzugsweise durch die Stöchiometrie der  
eingesetzten Verbindungen so gesteuert, daß es zu Ket-  
tenverlängerungen kommt.

20 Die als Bindemittel für die Komponente A eingesetzten  
Polyacrylatharze sind ebenfalls bekannt und beispiels-  
weise in DE-OS 3832826 beschrieben . Geeignet sind  
allgemeinen wasserverdünnbare bzw. wasserdispergier-  
bare Polyacrylatharze, die sich in Form organischer  
25 Lösungen darstellen lassen.

Als Bindemittel für die Komponente A geeignet sind  
auch wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare und  
in Form organischer Lösungen darstellbare Poly-  
30 esterharze. Eingesetzt werden beispielsweise ent-  
sprechende handelsübliche wasserverdünnbare bzw. was-  
serdispergierbare Polyesterharze sowie die überlicher-  
weise in Wasserbasislacken eingesetzten Polyester-  
harze.

35

1 Als Bindemittel für die Komponente A sind auch wasser-  
verdünnbare bzw. wasserdispergierbare Aminoplastharze  
geeignet. Bevorzugt werden wasserverdünnbare Melamin-  
harze eingesetzt. Es handelt sich hierbei im allge-  
5 meinen um veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensa-  
tionsprodukte.

Die Wasserlöslichkeit der Aminoplastharze hängt - ab-  
gesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst gering  
sein soll- von der Veretherungskomponente ab, wobei  
10 nur die niedrigsten Glieder der Alkohol bzw. Ethylen-  
glykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate erge-  
ben. Die größte Bedeutung haben die mit Methanol ver-  
etherten Melaminharze. Bei Verwendung von Lösungsver-  
mittlern können auch butanolveretherte Melaminharze  
15 in wäßriger Phase dispergiert werden. Es besteht auch  
die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat ein-  
zufügen. Umetherungsprodukte hochveretherter Formal-  
dehydkondensate mit Oxycarbonsäuren sind über ihre  
Carboxylgruppen nach Neutralisation wasserlöslich und  
20 können in den Basisfarben enthalten sein.

Als Bindemittel können in den Basisfarben A selbst-  
verständlich auch Mischungen der genannten Bindemit-  
tel sowie zusätzlich oder alleine andere wasser-  
verdünnbare bzw. wasserdispergierbare Bindemittel einge-  
25 setzt werden.

Bevorzugt enthalten die Basisfarben A als Bindemittel  
wasserverdünnbare Polyurethanharze oder wasserverdün-  
bare Aminoplastharze oder Mischungen aus wasser-  
30 dünnbaren Polyurethanharzen und Aminoplastharzen.

1 Es ist erfindungswesentlich, daß die Basisfarben A im  
wesentlichen wasserfrei, bevorzugt völlig wasserfrei  
sind. Der Wassergehalt der Basisfarben sollte weniger  
als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Basis-  
5 farbe, betragen.

Als Lösemittel enthält die Basisfarbe ein oder  
mehrere organische Lösemittel. Beispiele für geeig-  
nete Lösemittel sind insbesondere wasserlösliche bzw.  
10 wasserverdünnbare Lösemittel, wie z.B. Alkohole,  
Ester, Ketone, Ketoester, Glykoletherester u.ä. Bevor-  
zugt eingesetzt werden Alkohole und Glykolether, be-  
sonders bevorzugt Butylglykol und Butanole.

15 Es besteht dabei die Möglichkeit, bereits bei der Her-  
stellung der Bindemittel Lösemittel einzusetzen, die  
auch später als Lösemittel in der Basisfarbe verblei-  
ben. Häufiger wird jedoch zur Herstellung der Binde-  
mittel ein anderes Lösungsmittel eingesetzt, das nach  
20 der Herstellung der Bindemittel durch Vakuumdestilla-  
tion oder Dünnschichtverdampfung schonend abdestil-  
liert und durch ein Lösemittel ersetzt wird, das in  
der Bindemittellösung verbleibt, die dann in der Ba-  
sisfarbe eingesetzt wird. Höhersiedende Lösemittel  
25 sollten wasserlöslich sein und verbleiben in der Poly-  
urethanharzlösung, die in der Basisfarbe eingesetzt  
wird, um das Zusammenfließen der Polymerteilchen  
während der Filmbildung zu erleichtern.

30 So erfolgt beispielsweise die Herstellung der Poly-  
urethanharzlösung in einem Keton, wie z. B. Methyl-  
ethylketon oder Aceton. Nach Zugabe von Butylglykol er-  
folgt anschließend der Lösemittelaustausch durch de-  
stillative Entfernung des Ketons (Methylethylketon,  
35

1 Aceton). Besonders bevorzugt sind als Lösemittel für  
die Herstellung des Polyurethanharzes Methoxipropyl-  
acetat, Ethoxiethylacetat und N-Methylpyrrolin, die  
nicht ausgetauscht werden müssen (kein aktiver Wasser-  
5 stoff) und in der Komponente A verbleiben können.  
Ggf. können diese Lösemittel für die Herstellung der  
Polyurethanharze auch im Gemisch mit Ketonen einge-  
setzt werden, wobei die Ketone aber nicht in der Ba-  
sisfarbe verbleiben, sondern nach Herstellung des Po-  
10 lyurethanharzes ausgetauscht werden.

Die Komponente A kann außerdem noch übliche Hilfs-  
und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für derartige  
Additive sind Entschäumer, Dispergierhilfsmittel,  
Emulgatoren, Verlaufsmittel u.a.  
15

Die Herstellung der Komponente A erfolgt nach dem  
Fachmann bekannten Methoden durch Mischen und ggf.  
Dispergieren der einzelnen Komponenten. So erfolgt  
die Einarbeitung von farbgebenden Pigmenten üblicher-  
20 weise durch Anreiben (Dispergieren) der jeweiligen  
Pigmente mit einem oder mehreren der obenbeschrie-  
benen Bindemittel, die bevorzugt in Form ihrer Lö-  
sungen in organischen Lösemitteln eingesetzt werden.  
Ggf. kann zum Anreiben noch weiteres organisches Löse-  
25 mittel zugesetzt werden. Das Anreiben dieser Pigmente  
erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, wie bei-  
spielsweise Perlmühlen und Sandmühlen.

30

35

1 Die Einarbeitung der Effektpigmente erfolgt üblicher-  
weise durch homogenes Mischen der Effektpigmente mit  
einem oder mehreren Lösemitteln. Diese Mischung wird  
dann in eine Mischung eines oder mehrerer der obenbe-  
5 schriebenen Bindemittel, ggf. unter Zusatz von wei-  
teren organischen Lösemitteln, mittels eines Rührers  
oder Dissolvers eingerührt. Die Bindemittel werden be-  
vorzugt in Form ihrer Lösungen in organischen Lösemit-  
teln eingesetzt.

10 Die jeweiligen Mengenverhältnisse an Pigment, Binde-  
mittel und Lösemittel richten sich dabei, wie dem  
Fachmann geläufig ist, nach dem Fließverhalten der  
Pigmentpaste und sind damit abhängig von dem jeweils  
15 verwendeten Pigment.

Einen weiteren erfindungswesentlichen Bestandteil des  
Mischsystems stellt die wasserhaltige Komponente B  
dar. Denkbar ist der Einsatz einer Komponente B, die  
20 nur entionisiertes Wasser enthält und somit nur zur  
Einstellung der Verarbeitungviskosität bzw. des Ver-  
arbeitungsfestkörpers der Basisfarben dient. Bevor-  
zugt enthält die Komponente B jedoch mindestens ein  
rheologiesteuerndes Additiv. Ggf. kann die Komponen-  
te B noch weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, ein oder  
25 mehrere wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare  
Bindemittel und organische Lösemittel enthalten.

Als rheologiesteuerndes Additiv kommen vernetzte poly-  
mere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der  
30 EP-A-38127 offenbart sind, und/oder andere übliche  
rheologische Additive zum Einsatz. So wirken als Ver-  
dicker beispielsweise anorganische Schichtsilikate,  
wie z.B. Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Mag-  
nesium-Schichtsilikate und Natrium-Magnesium-Fluor-  
35

1 Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs

so-  
wie synthetische Polymere mit ionischen und/oder asso-  
ziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly-  
5 (meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinyl-  
pyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder  
Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Deri-  
vate oder auch hydrophob modifizierte ethoxilierte  
10 Urethane oder Polyacrylate. Bevorzugt werden als Ver-  
dicker anorganische Schichtsilikate eingesetzt. Beson-  
ders bevorzugt ist eine Kombination aus carboxylgrup-  
penhaltigem Polyacrylat-Copolymer mit einer Säurezahl  
von 60 bis 780, bevorzugt 200 bis 500 mg KOH/g und  
15 einem Natrium-Magnesium-Schichtsilikat.

Bevorzugt wird das Natrium-Magnesium-Schichtsilikat  
in Form einer wäßrigen Paste eingesetzt. Besonders be-  
vorzugte Pasten enthalten entweder 3 Gew.-% Schicht-  
silikat sowie 3 Gew.-% Polypropylenglykol oder  
20 2 Gew.-% Schichtsilikat und 0,6 Gew.-% Polypropylen-  
glykol oder 2 Gew.-% Schichtsilikat und 2 Gew.-% an-  
derer handelsüblicher oberflächenaktiver Substanzen,  
wobei alle Prozentangaben auf das Gesamtgewicht der  
25 Paste bezogen sind. Diese wäßrigen Pasten des Ver-  
dickungsmittels sollten nur der Komponente B und  
nicht der Komponente A zugesetzt werden.

Für den Einsatz in der Komponente B geeignet sind die  
bereits bei der Beschreibung der Komponente A aufge-  
30 führten wasserverdünnbaren bzw. wasserdispergierbaren  
Polyurethan-, Polyacrylat-, Polyester- und Aminoplast-  
harze, so daß hier nur auf die Seiten 12 bis 20 der  
vorliegenden Beschreibung verwiesen wird. Im Unter -

35

1 schied zum Einsatz dieser Harze in der Komponente A  
können diese Bindemittel beim Einsatz in der Kompo-  
nente B nicht nur als organische Lösung sondern auch be-  
vorzugt in einer wasserenthaltenden Form eingesetzt  
5 werden. Diese Überführung der Harze in die wäßrige  
Phase erfolgt beispielsweise durch Neutralisation der  
Trägergruppen (zur Anionen- oder Kationenbildung  
fähige Gruppen, wie zum Beispiel Carboxylgruppen) und  
anschließendes Verdünnen mit Wasser, ggf. unter vor-  
10 heriger teilweiser Entfernung des bei der Herstellung  
des Harzes eingesetzten organischen Lösemittels oder  
durch direkten Aufbau des Harzes in Gegenwart von Was-  
ser. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die Litera-  
tur verwiesen, in denen die Herstellung der Harze be-  
15 schrieben ist (vgl. z.B. DE-OS 3210051,  
DE-OS 2624442, DE-OS 3739332, US-PS 4,719,132,  
EP-A-89497, US-PS 4,558,090, US-PS 4,489,135,  
EP-A-38127, DE-OS3628124, EP-A-158099, DE-OS2926584,  
EP-A-195931 und DE-OS3321180).

20 Ferner sind als Bindemittel für die Komponente B auch  
wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Poly-  
urethanharze geeignet, die sich nicht in Form orga-  
nischer Lösungen darstellen lassen. Dabei handelt es  
sich insbesondere um Polyurethanharze, bei denen das  
25 NCO-gruppenhaltige Präpolymer mit einem Polyamin als  
Modifizierungsmittel umgesetzt wurde.

Die Herstellung dieser Polyurethanharze erfolgt üb-  
licherweise derart, daß das auf den Seiten 12 bis 18  
30 der vorliegenden Anmeldung beschriebene NCO-Präpoly-  
mer zunächst wasserverdünnbar bzw. wasserdispergier-  
bar gemacht wird. Hierzu werden beispielsweise die an-  
ionischen Gruppen des NCO-Präpolymeren mit einem ter-  
tiären Amin mindestens teilweise neutralisiert.  
35

1 Die dadurch geschaffene Zunahme der Dispergierbarkeit  
in Wasser reicht für eine unendliche Verdünnbarkeit  
aus. Sie reicht auch aus, um das neutralisierte Poly-  
urethan beständig zu dispergieren. Die noch vorhande-  
5 nen Isocyanatgruppen werden mit dem Modifizierungsmittel umgesetzt. Diese Reaktion führt zu einer weiteren  
Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts. Als  
Modifizierungsmittel werden wasserlösliche Verbindungen bevorzugt, weil sie die Dispergierbarkeit des  
polymeren Endproduktes in Wasser erhöhen. Geeignet  
10 sind organische Diamine, weil sie in der Regel die höchste Molmasse aufbauen, ohne das Harz zu gelieren.  
Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß das Präpolymer vor der Kettenverlängerung in Wasser dispergiert wird  
oder in anderer ausreichender Verdünnung vorliegt.  
15 Die Menge des Modifizierungsmittels wird von seiner Funktionalität und vom NCO-Gehalt des Präpolymeren bestimmt.

20 Die Anwesenheit von überschüssigem aktiven Wasserstoff, insbesondere in Form von primären Aminogruppen, kann zu Polymeren mit unerwünscht niedriger Molmasse führen. Die Kettenverlängerung kann wenigstens teilweise mit einem Polyamin erfolgen, das mindestens  
25 drei Aminogruppen mit einem reaktionsfähigen Wasserstoff aufweist. Dieser Polyamin-Typ kann in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß nach der Verlängerung des Polymers nicht umgesetzte Aminstickstoffatome mit 1 oder 2 reaktionsfähigen Wasserstoffatomen  
30 vorliegen. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Bevorzugte Polyamine sind die Alkyl- oder Cycloalkyltriamine, wie Diethylentriamin. Um ein Gelieren bei der Kettenverlängerung zu

35

1 verhindern, können auch kleine Anteile von Mono-  
aminen, wie Ethylhexylamin zugesetzt werden.

5 Ferner sind als wasserverdünnbare bzw. wasserdisper-  
gierbare Bindemittel für die Komponente B auch die in  
der DE-OS3841540 beschriebenen wasserverdünnbaren  
Emulsionspolymere geeignet. Diese Emulsionspolymere  
sind erhältlich, indem

- 10 a) in einer ersten Stufe 10 bis 90 Gewichtsteile  
eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder  
eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Mo-  
nomeren in wäßriger Phase in Gegenwart eines oder  
mehrerer Emulgatoren und eines oder mehrerer ra-  
15 dikalbildender Initiatoren polymerisiert werden,  
wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw.  
das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Mono-  
meren so ausgewählt wird, daß in der ersten Stufe  
ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur  
20 ( $T_{G1}$ ) von + 30 bis + 110 °C erhalten wird und,
- b) nachdem mindestens 80 Gew.-% des in der ersten  
Stufe eingesetzten ethylenisch ungesättigten Mono-  
mers bzw. Monomergemisches umgesetzt worden  
25 sind, in einer zweiten Stufe 90 bis 10 Gewichts-  
teile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren  
oder eines Gemisches aus ethylenisch ungesättig-  
ten Monomeren in Gegenwart des in der ersten Stu-  
fe erhaltenen Polymers polymerisiert werden, wo-  
30 bei das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomer  
bzw. das in der zweiten Stufe eingesetzte Gemisch

35

1 aus ethylenisch ungesättigten Monomeren so ausge-  
wählt wird, daß eine alleinige Polymerisation des  
in der zweiten Stufe eingesetzten Monomers bzw.  
des in der zweiten Stufe eingesetzten Gemisches  
5 aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zu einem  
Polymer mit einer Glasübergangstemperatur ( $T_{G2}$ )  
von - 60 bis + 20 °C führen würde, und wobei die  
Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß das  
erhaltene Emulsionspolymer eine zahlenmittlere  
10 Molmasse von 200.000 bis 2.000.000 aufweist und  
wobei das in der ersten Stufe eingesetzte ethyle-  
nisch ungesättigte Monomer bzw. Monomerengemisch  
und das in der zweiten Stufe eingesetzte ethyle-  
nisch ungesättigte Monomer bzw. Monomerengemisch  
15 in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das er-  
haltene Emulsionspolymer eine Hydroxylzahl von 2  
bis 100 mgKOH/g, bevorzugt 10 bis 50 mgKOH/g, auf-  
weist und die Differenz  $T_{G1} - T_{G2}$  10 bis 170 °C,  
vorzugsweise 80 bis 150 °C, beträgt.

20 Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserverdünn-  
baren Emulsionspolymere sind durch eine zweistu-  
fige Emulsionspolymerisation in einem wäßrigen Me-  
dium in den bekannten Apparaturen nach den bekann-  
ten Verfahren herstellbar.

25 Die Polymerisationstemperatur liegt im allgemei-  
nen im Bereich von 20 bis 100 °C, vorzugsweise 40  
bis 90 °C. Das Mengenverhältnis zwischen den Mono-  
meren und dem Wasser kann so ausgewählt werden,  
30 daß die resultierende Dispersion einen Feststoff-  
gehalt von 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis  
50 Gew.-%, aufweist.

35

1  
In der ersten Stufe werden vorzugsweise ethylenisch  
ungesättigte Monomere bzw. Gemische aus ethylenisch  
ungesättigten Monomeren eingesetzt, die im wesent-  
5 lichen frei von Hydroxyl- und Carboxylgruppen sind.  
"Im wesentlichen frei" soll bedeuten, daß es bevor-  
zugt ist, Monomere bzw. Monomerengemische einzu-  
setzen, die frei von Hydroxyl- und Carboxylgruppen  
sind, daß die eingesetzten Monomere bzw. Monomerenge-  
10 mische aber auch geringe Mengen (z. B. infolge von  
Verunreinigungen) an Hydroxyl- und/oder Carboxylgrup-  
pen enthalten können. Der Gehalt an Hydroxyl- und Car-  
boxylgruppen sollte vorzugsweise höchstens so hoch  
sein, daß ein aus dem in der ersten Stufe einge-  
15 setzten Monomer bzw. Monomerengemisch hergestelltes  
Polymer eine OH-Zahl von höchstens 5 mgKOH/g und eine  
Säurezahl von höchstens 3 mgKOH/g aufweist.  
Das erfindungsgemäß eingesetzte Emulsionspolymer  
sollte eine zahlenmittlere Molmasse (Bestimmung: gel-  
20 permeationschromatographisch mit Polystyrol als Stan-  
dard) von 200.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von  
300.000 bis 1.500.000 sowie überlicherweise Säure-  
zahlen von unter 100 mg KOH/g und OH-Zahlen von 2 bis  
100 mg KOH/g aufweisen. Enthält das Emulsionspolymer  
25 dabei keine oder nur sehr wenige Säuregruppen (Säure-  
zahl etwa unterhalb von 3 mg KOH/g), so ist es vor-  
teilhaft, der Beschichtungszusammensetzung ein car-  
boxylgruppenhaltiges Harz, beispielsweise ein car-  
boxylgruppenhaltiges Polyurethan-, Polyester- oder Po-  
30 lyacrylatharz zuzusetzen. Die Mengen des carboxylgrup-  
penhaltigen Harzes sind dabei so zu wählen, daß die  
Säurezahl der Mischung aus Emulsionspolymer und car-  
boxylgruppenhaltigem Harz größer gleich 10 mg KOH/g  
ist.

1 Dem Fachmann ist bekannt, wie er die Reaktionsbedin-  
gungen während der Emulsionspolymerisation zu wählen  
hat, damit er Emulsionspolymere erhält, die die oben  
angegebenen zahlenmittleren Molmassen aufweisen (vgl.  
5 z. B. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe  
in Einzeldarstellungen, Dispersionen synthetischer  
Hochpolymerer, Teil 1 von F. Hölscher, Springer Ver-  
lag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969).  
Die Herstellung dieser wasserverdünnbaren Emulsions-  
10 polymeren ist ausführlich in der DE-OS 3841540 auf  
den Seiten 2 bis 5 beschrieben, so daß hier wegen wei-  
ter Einzelheiten nur auf diese DE-OS 3841540 verwie-  
sen wird.

15 Die Komponente B kann außerdem ggf. noch ein oder  
mehrere organische Lösemittel sowie ggf. noch weitere  
übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele  
für geeignete organische Lösemittel sind die bereits  
bei der Beschreibung der Komponente A aufgeführten Lö-  
semittel. Der Gehalt an organischem Lösemittel be-  
20 trägt üblicherweise 0 bis 3 Gew.- %, bezogen auf  
das Gesamtgewicht der Komponente B. Beispiele für ge-  
eignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind ebenfalls die  
bei der Beschreibung der Komponente A genannten Addi-  
tive. Die Einsatzmenge dieser Additive beträgt üb-  
25 licherweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-  
wicht der Komponente B.

Falls die Komponente B Bindemittel enthält, werden  
als Bindemittel bevorzugt wasserverdünnbare bzw. was-  
30 serdispergierbare Polyurethanharze und/oder Amino-  
plastharze oder Polyacrylatharze eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Mischsystem zur Herstellung  
wäßriger Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung  
35 besteht aus verschiedenen pigmenthaltigen Basisfarben

1 (Komponente A) und mindestens einer wasserenthaltenden Komponente B. Je nach gewünschtem Farbton des wäßrigen Überzugsmittels werden dann zur Herstellung des wäßrigen Überzugsmittels eine oder mehrere Basis-

5 farben des Mischsystems mit mindestens einer wasserenthaltenden Komponente B direkt vor der Applikation des wäßrigen Überzugsmittels gemischt. Typische Mischsysteme bestehen aus 15 bis 60, bevorzugt 20 bis 40, verschiedenen Basisfarben und aus 1 bis 5, bevorzugt

10 1 bis 3, verschiedenen Komponenten B.

Bezüglich der Beschreibung üblicher Mischmaschinen für die Bevorratung und Lagerung der Basisfarben und Mischungen wird nur auf die Literatur verwiesen, wie z. B. das Glasurit-Handbuch, 11. Auflage, Kurt R.,

15 Vincentz-Verlag, Hannover 1984, Seiten 544 bis 547.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mischsysteme werden erhalten, wenn als Komponente A Basisfarben eingesetzt werden, die

- 20 Aa) 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Effektpigments und/oder mindestens eines farbgebenden Pigments,
- 25 Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und
- Ac) mindestens ein organisches Lösemittel enthalten,
- 30 wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Außerdem können die Basisfarben noch 0 bis

10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthal-

35

1 ten. Besonders bevorzugt wird das Mischsystem aus Basisfarben, die nur Effektpigmente enthalten und Basisfarben, die nur farbgebende Pigmente enthalten, aufgebaut.

5 Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis von Effektpigmenten enthalten

Aa) 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Effektpigments,

10 Ab) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und

Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die  
15 Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf  
der Basis anorganischer farbgebender Pigmente enthalten  
20

Aa) 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines anorganischen farbgebenden Pigments,

25 Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und

Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die  
Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis  
30 Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf  
der Basis organischer farbgebender Pigmente enthalten

35

- 1 Aa) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines organischen farbgebenden Pigments,
- 5 Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und
- Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.
- 10 Selbstverständlich können auch Basisfarben als Komponente A eingesetzt werden, die eine Kombination aus mindestens einem organischen farbgebenden und mindestens einem anorganischen farbgebenden Pigment enthalten.
- 15

Als Komponente B werden bevorzugt Mischungen eingesetzt, die

- 20 Ba) 60 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 97 Gew.-%, Wasser,
- Bb) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, mindestens eines rheologiesteuernenden Additives, wobei diese Menge auf das Gewicht des reinen Additivs ohne Lösemittelanteil bezogen ist und
- 25
- Bc) ggf. mindestens ein wasserverdünnbare oder wasserdispergierbares Bindemittel
- 30
- enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Ba bis Bc jeweils 100 Gew.-% beträgt.

1 Die verschiedenen Basisfarben A werden zur Her-  
stellung der wäßrigen Überzugsmittel in einem solchen  
Verhältnis gemischt, daß der gewünschte Farbton resul-  
tiert. Das Mischungsverhältnis der Komponente A mit  
5 der oder den verschiedenen Komponenten B wird durch  
die Forderung bestimmt, daß das resultierende Über-  
zugsmittel unabhängig vom Farbton die gewünschte Vis-  
kosität, den gewünschten Festkörpergehalt und den ge-  
wünschten Gehalt an organischen Lösemitteln usw. auf-  
10 weist.

Der Festkörpergehalt (Menge an eingesetztem festen  
Bindemittel plus Menge an eingesetztem Pigment) sowie  
der Gehalt an organischem Lösemittel u.ä. variiert  
mit dem Verwendungszweck der wäßrigen Überzugsmittel.  
15 Im Bereich der Autoreparaturlacke liegt der Festkör-  
pergehalt für Metalliclacke bevorzugt bei 7 bis  
25 Gew.-% und für unifarbige Lacke bevorzugt bei 10  
bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht  
der wäßrigen Überzugsmittel.  
20

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen  
Mischsystems ist ein Mischsystem, bei dem alle Basis-  
farben das gleiche bzw. im Falle einer Bindemittel-  
mischung die gleichen Bindemittel enthalten. Beson-  
25 ders bevorzugt weisen alle Basisfarben des Misch-  
systems das gleiche Verhältnis der Menge an einge-  
setztem festen Bindemittel (d.h. ohne Lösemittel) zu  
der Menge an eingesetztem organischen Lösemittel auf.  
Dies gewährleistet, daß - unabhängig vom gewünschten  
30 Farbton und somit unabhängig vom Mischungsverhältnis  
der verschiedenen Basisfarben - die resultierende Mi-  
schung der verschiedenen Basisfarben stets das  
gleiche Bindemittel:Lösemittel-Verhältnis hat und da-  
mit unabhängig vom Farbton ein etwa gleichbleibendes  
35

1 Abdunstverhalten (Trocknung) sowie eine ähnliche Rheo-  
logie zeigt. Dieses konstante Bindemittel:Lösemittel-  
Verhältnis in allen Basisfarben gewährleistet außer-  
dem, daß auch ggf. das Verhältnis Bindemittel  
5 (gelöst):Bindemittel (dispergiert) im fertigen  
wäßrigen Lack konstant ist, sofern die Komponente B  
Bindemittel enthält.  
Der Einsatz von verschiedenen Basisfarben mit jeweils  
identischem Bindemittel:Lösungsmittel-Verhältnis  
10 weist den praktischen Vorteil auf, daß unabhängig vom  
jeweils gewünschten Farbton konstante Filmeigen-  
schaften erzielt werden.

Wird in den Basisfarben jeweils eine Mischung ver-  
15 schiedener Bindemittel eingesetzt, so sollte auch das  
Mischungsverhältnis der verschiedenen Bindemittel un-  
tereinander in den einzelnen Basisfarben bevorzugt je-  
weils konstant sein, um so nach Mischung mit der Kom-  
ponente B wiederum konstante Mischungsverhältnisse  
20 hinsichtlich der Bindemittel unabhängig vom Farbton  
zu erzielen. Wird in der Komponente B eine Mischung  
der Bindemittel eingesetzt, die auch in der Kompen-  
te A verwendet werden, so sollte auch in der Kompen-  
te B das Mischungsverhältnis der verschiedenen Binde-  
25 mittel untereinander bevorzugt gleich dem Mischungs-  
verhältnis dieser Bindemittel in der Komponente A  
sein.

Besonders bevorzugte Mischsysteme werden erhalten,  
wenn die Basisfarben A als Bindemittel wasserverdünn-  
bare Polyurethanharze und ggf. Aminoplastharz und die  
30 Komponente B als Bindemittel Polyurethanharzdispersionen ent-  
hält. Die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems  
hergestellten wäßrigen Überzugsmittel können auf die verschie-  
densten Substrate, wie z. B. Metall,

1

Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden. Sollen die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel auf Kunststoff  
5 aufgebracht werden, so ist es bevorzugt, daß sowohl die Basisfarben A als auch die Komponente B kein Aminoplastharz enthalten. Insbesondere werden in diesem Fall Basisfarben A, die als Bindemittel wasserverdünnbare Polyurethanharze und kein Aminoplastharz enthalten,  
10 eingesetzt.

Die mittels des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel eignen sich beispielsweise auch für die Serienlackierung von Automobilen.  
15 Insbesondere eignen sich diese wäßrigen Überzugsmittel für die Reparaturlackierung von Schadstellen, insbesondere für die Autoreparaturlackierung. Die Überzugsmittel werden in diesem Fall direkt nach ihrer Herstellung durch Mischen der Komponenten A und B auf die entsprechend vorbereitete Schadstelle (z. B. durch Spachteln und Füllern) mittels üblicher Methoden, insbesondere Spritzen, aufgebracht. Bevorzugt werden die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel zur Erzeugung einer Basis-  
20 schicht eingesetzt.  
25

Nach Antrocknung der so hergestellten Basisschicht bei Raumtemperatur oder durch forcierte Trocknung (z. B. 10 min. bei 60°C, 80°C oder IR-Trocknung) wird eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht. Als Decklack geeignet sind sowohl organisch gelöste als auch wäßrige 1- oder 2-Komponenten-Klarlacke sowie Pulverklarlacke. Häufig eingesetzt werden 2-Komponenten-Klarlacke auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisates und eines Polyisocyanates. Derartige Klarlacke sind beispielsweise in  
30  
35

1

den Patentanmeldungen DE 34 12 534, DE 36 09 519,  
DE 37 31 652 und DE 38 23 005 beschrieben. Geeignete  
1-Komponenten-Klarlacke, beispielsweise auf Basis eines  
5 hydroxylgruppenhaltigen Bindemittels und eines Amino-  
harzhärterers sind ebenfalls bekannt und beispielsweise  
im Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band  
IV; Verlag W.A. Colomb in der H. Heeremann GmbH,  
10 Berlin-Oberschwandorf 1976 beschrieben. Selbstverständ-  
lich sind aber auch alle anderen, hier nicht explizit  
genannten Klarlacke geeignet.

15

20

25

30

35

1  
Nach einer ggf. erforderlichen Ablüftzeit von etwa  
5 Minuten wird dann die Basisschicht zusammen mit der  
Deckschicht getrocknet. Bei Verwendung von 2-Komponenten-  
5 Klarlacken erfolgt die Trocknung i.a. bei Temperaturen  
von unter 100 °C, bevorzugt von unter 80 °C.  
Die Trockenfilmschichtdicken der Basisschicht liegen  
i. a. zwischen 5 und 25  $\mu\text{m}$ , die der Deckschicht i.a.  
zwischen 30 und 70  $\mu\text{m}$ .

10  
Bei Verwendung von 1-Komponenten-Klarlacken wird die  
Basisschicht zusammen mit der Deckschicht bei er-  
höhten Temperaturen, z.B. ca. 120°C, getrocknet. Die  
Trockenfilmschichtdicken der Deckschicht liegen hier  
15 i.a. zwischen 30 und 50  $\mu\text{m}$ .

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Aus-  
führungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über  
Teile und Prozente stellen dabei Gewichtsangaben dar,  
falls nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.  
20

1. Herstellung der Bindemittel für die Komponenten A  
und B

25 1.1 Herstellung eines Polyurethanharzes 1 für die Kom-  
ponente A

In einem geeigneten Reaktionsgefäß mit Rührer,  
Rückflußkühler und Zulaufgefäß werden unter  
30 Schutzgas 686,3 g eines Polyesters mit einem  
zahlenmittleren Molekulargewicht von 1400 auf Ba-  
sis einer handelsüblichen ungesättigten Dimerfett-  
säure (mit einer Jodzahl von 10 mg  $\text{J}_2/\text{g}$ , einem Mo-  
nomerengehalt von maximal 0,1 %, einem

35

1 Trimergehalt von maximal 2 %, einer Säurezahl von  
195 bis 200 mgKOH/g und einer Verseifungszahl von  
197 bis 202 mgKOH/g), Isophthalsäure und Hexan-  
diol vorgelegt und nacheinander mit 10,8 g Hexan-  
5 diol, 55,9 g Dimethylolpropionsäure, 344,9 g  
Methylethylketon und 303,6 g 4,4'-Di-(isocyanat-  
cyclohexyl)methan versetzt. Diese Mischung wird  
so lange unter Rückfluß gehalten, bis der Iso-  
cyanatgehalt auf 1,0 % abgesunken ist. An-  
10 schließend werden dem Gemisch 26,7 g Trimethylol-  
propan zugegeben und bis zu einer Viskosität von  
12 dPas (bei einer Anlösung von 1:1 = Harzlösung-  
N-Methylpyrrolidon) unter Rückfluß gehalten. Dann  
werden 1378,7 g Butylglykol zugegeben. Nach einer  
15 Vakuumdestillation, in der das Methylethylketon  
entfernt wird, wird die Harzlösung mit 32,7 g Di-  
methylethanolamin neutralisiert. Der Feststoffge-  
halt der resultierenden Harzlösung beträgt 44 %.

20 Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren  
mit Butylglykol auf einen Festkörper von 41  
Gew.-% verdünnt.

1.2. Herstellung eines Polyacrylatharzes 2 für  
25 die Komponente B

In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß  
mit Rührer, Rückflußkühler, rührbarem Zulauf-  
gefäß, Tropftrichter und Thermometer werden  
30 280,03 g deionisiertes Wasser und

35

40

1 2,50 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung des  
Ammoniumsalzes des Penta(ethylenglykol)nonyl-  
phenylethersulfats (Fenopon<sup>REP</sup> 110 der GAF  
Corp., Emulgator 1) vorgelegt und auf 80°C  
5 aufgeheizt. Im rührbaren Zulaufgefäß wird  
aus 5,00 g Emulgator 1, 150,01 g deionisier-  
tem Wasser, 2,25 g Acrylamid, 107,92 g Me-  
thylmethacrylat, 60,84 n-Butylmethacrylat  
und 42,71 g Styrol eine Emulsion herge-  
10 stellt. 20 Gew.-% dieser Emulsion werden zur  
Vorlage gegeben. Dann wird eine Lösung von  
0,18 g Ammoniumperoxodisulfat (APS) in  
11,04 g deionisiertem Wasser innerhalb von 5  
15 Minuten zugetropft. Es tritt eine exotherme  
Reaktion ein. Die Reaktionstemperatur wird  
zwischen 80 und 85°C gehalten. 15 Minuten  
nach Beendigung der Zugabe der obengenannten  
APS-Lösung werden eine Lösung von 0,46 g APS  
20 in 100,42 g deionisiertem Wasser innerhalb  
von 3 Stunden und die restlichen 80 Gew.-%  
der obengenannten Emulsion innerhalb von  
einer Stunde zugegeben, wobei die Reaktions-  
temperatur bei 80°C gehalten wird. Nach Been-  
25 digung der Zugabe der Emulsion wird auf 77°C  
abgekühlt und innerhalb von zwei Stunden  
eine Mischung aus 4,50 g Acrylamid, 8,96 g  
Methacrylsäure, 155,22 g n-Butylacrylat,  
24,79 g Methylmethacrylat, 22,50 g Hydroxi-  
propylmethacrylat, 11,25 g Styrol, 8,96 g  
30 2-Ethylhexylacrylat und 0,46 g Eikosa(ethy-  
lenglykol)nonylphenylether (Antarox<sup>RCO</sup> 850  
der GAF Corp., Emulgator 2) zugegeben. Nach  
Beendigung der Zugabe wird die Reaktions-

35

1 Mischung noch für 1,5 Stunden bei 80°C gehalten.  
Danach wird abgekühlt und die Disper-  
sion über ein Gewebe mit 30 µm Maschenweite  
gegeben. Man erhält eine feinteilige Disper-  
5 sion mit einem nichtflüchtigen Anteil von  
45 Gew.-%, einem pH-Wert von 3,8, einer  
OH-Zahl von 19,4 mgKOH/g und einer Säurezahl  
von 14,1 mgKOH/g, bezogen auf Festharz.

10 1.3 Herstellung einer Polyurethanharzdispersion 3  
für die Komponente B

In einem geeigneten Reaktionsgefäß mit Rührer,  
Rückflußkühler und Zulaufgefäß werden unter  
Schutzgas 686,3 g eines Polyesters mit einem  
15 zahlenmittleren Molekulargewicht von 1400 auf  
Basis einer handelsüblichen ungesättigten Di-  
merfettsäure (mit einer Jodzahl von 10 mgJ<sub>2</sub>/g,  
einem Monomergehalt von maximal 0,1 %, einem  
Trimergehalt von maximal 2 %, einer Säurezahl  
20 von 195 bis 200 mgKOH/g und einer Verseifungs-  
zahl von 197 bis 202 mgKOH/g), Isophthalsäure  
und Hexandiol vorgelegt und nacheinander mit  
10,8 g Hexandiol, 55,9 g Dimethylolpropionsäu-  
re, 344,9 g Methylethylketon und 303,6  
25 4,4'-Di-(isocyanatocyclohexyl)methan versetzt.  
Diese Mischung wird so lange unter Rückfluß ge-  
halten, bis der Isocyanatgehalt auf 1,0 % abge-  
sunken ist. Anschließend werden dem Gemisch  
30 26,7 g Trimethylolpropan zugegeben und bis zu  
einer Viskosität von 12 dPas (bei einer An-  
lösung von 1:1 = Harzlösung/N-Methylpyrrolid-  
on) unter Rückfluß gehalten. Durch Zugabe von

35

1 47,7 g Butylglykol wird eventuell vorhandenes  
überschüssiges Isocyanat vernichtet. An-  
schließend werden dem Reaktionsgemisch 32,7 g  
5 Dimethylethanolamin, 2688,3 g entionisiertes  
Wasser und 193,0 g Butylglykol unter starkem  
Rühren zugegeben. Nach dem Entfernen des  
Methylethylketons mittels Vakuumdestillation  
erhält man eine Dispersion mit einem Feststoff-  
gehalt von ca. 27 %.

10 2. Herstellung verschiedener Basisfarben A

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Misch-  
system beispielhaft anhand der Herstellung ver-  
15 schiebener blauer Metalliclacke erläutert.  
Selbstverständlich sind zur Herstellung an-  
derer Farbtöne anders pigmentierte Basisfarben  
Al-X bis A4-X erforderlich.

20 Die Herstellung der Basisfarben Al-X bis A4-X  
erfolgt für effektgebende Pigmente in gleicher  
Weise wie im folgenden für Al-1 bis A4-1 für  
ein Aluminiumpigment beschrieben wird und für  
nichteffektgebende Pigmente in gleicher Weise  
25 wie im folgenden für Al-2 bis A4-2 für ein  
Blaupigment beschrieben wird, jedoch jeweils  
unter Verwendung anderer geeigneter Pigmente,  
wobei die Mengenverhältnisse der Bindemittel  
zu den Lösemitteln und ggf. die Mengenverhält-  
nisse der Bindemittel untereinander jeweils  
30 konstant sind und denen bei den unten beschrie-  
benen Verfahren A1 bis A4 entsprechen. Die Pig-  
mentierungshöhe wird - wie dem Fachmann be-  
kannt - durch das Fließverhalten bestimmt.

35

1 2.1 Herstellung einer Aluminium enthaltenden Basis-  
farbe A1-1

5 27 Teile einer gemäß DE-OS 3 636 183 chroma-  
tierten Aluminiumbronze (Aluminiumgehalt 65 %, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15  $\mu$ m) werden in 27 Teilen Butylglykol durch 15 minütiges Rühren homogen verteilt und anschließend in eine Mischung aus 10 Teilen Butylglykol und 10 36 Teilen eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75 %ig in iso-Butanol) unter Rühren einfließen gelassen. Diese Mischung wird weitere 30 Minuten mit einem Schnellrührer bei 1000 U/min gerührt.

15 2.2 Herstellung einer Aluminium enthaltenden Basis-  
farbe A2-1:

20 15,5 Teile einer gemäß DE-OS 3 636 183 chroma-  
tierten Aluminiumbronze (Aluminiumgehalt 65 %, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15  $\mu$ m) werden in 14 Teilen Butylglykol durch 15 minütiges Rühren homogen verteilt und anschließend in eine Mischung aus 51 Teilen der 41 %igen, 25 neutralisierten Polyurethanharzlösung 1, 19,5 Teilen eines handelsüblichen, methylverether-  
ten Melaminharzes (75 %ig in iso-Butanol) und 10 Teilen Butylglykol unter Rühren einfließen gelassen. Diese Mischung wird weitere 30 Minu- 30 ten mit einem Schnellrührer bei 1000 U/min ge-  
rührt.

1 2.3 Herstellung einer Aluminium enthaltenden Basis-  
farbe A3-1:

5 20 Teile einer gemäß DE-OS 3 636 183 chroma-  
tierten Aluminiumbronze (Aluminiumgehalt 65 %, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15  $\mu$ m)  
werden in 9 Teilen Butylglykol und 7 Teilen iso-Butanol durch 15 minütiges Rühren homogen  
verteilt und anschließend in 64 Teile der  
10 41 %igen, neutralisierten Polyurethanharzlösung 1 unter Rühren einfließen gelassen. Diese  
Mischung wird weitere 30 Minuten mit einem Schnellrührer bei 1000 U/min. gerührt.

15 2.4 Herstellung einer Aluminium enthaltenden Basis-  
farbe A4-1:

20 17,5 Teile einer gemäß DE-OS 3 636 183 chroma-  
tierten Aluminiumbronze (Aluminiumgehalt 65 %, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15  $\mu$ m)  
werden in 16 Teilen Butylglykol durch 15 minü-  
tisches Rühren homogen verteilt und anschließend  
in eine Mischung aus 56,5 Teilen der 41 %igen,  
neutralisierten Polyurethanharzlösung 1 und  
25 10 Teilen eines handelsüblichen, methylver-  
etherten Melaminharzes (75-ig in iso-Butanol)  
unter Rühren einfließen gelassen. Diese Mi-  
schung wird weitere 30 Minuten mit einem  
Schnellrührer bei 1000 U/min gerührt.

30 2.5 Herstellung einer Aluminium enthaltenden Basis-  
farbe A5-1

35 Es wird analog zur Herstellung der Basisfarbe  
A3-1 eine Basisfarbe A5-1 hergestellt, mit dem  
einzigsten Unterschied, daß nun als Aluminiumpig-  
ment das handelsübliche Aluminiumpigment Alu  
Stapa PP Chromal X/80 der Fa. Eckart, Fürth,  
eingesetzt wird.

- 1 2.6 Herstellung einer Aluminium enthaltenden Basis-  
farbe A6-1 (Vergleich analog EP-A-320552):
- 5 Analog der Verfahrensvorschrift des Beispiels  
der EP-A-320552 werden 36 Teile einer gemäß  
DE-OS 3 636 183 chromatierten Aluminiumbronze  
(Aluminiumgehalt 65 %, durchschnittlicher Teil-  
chendurchmesser 15  $\mu\text{m}$ ) in 60 Teilen Butylgly-  
kol und 4 Teilen Polypropylenglykol durch 15  
10 minütiges Rühren bei 1000 U/min homogen ver-  
teilt.
- 15 2.7 Herstellung einer Aluminium enthaltenden Basis-  
farbe A7-1 (Vergleich analog DE-OS 3915459):  
36 Teile einer gemäß DE-OS 3 636 183 chroma-  
tierten Aluminiumbronze (Aluminiumgehalt 65 %,   
durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15  $\mu\text{m}$ )  
werden in 64 Teilen Butylglykol durch 15 minü-  
tisches Rühren bei 1000 U/min. homogen verteilt.
- 20 2.8 Herstellung einer Aluminium enthaltenden Basis-  
farbe A8-1  
(Vergleich zu Basisfarbe A5-1):  
Analog der Verfahrensvorschrift des Beispiels  
1 der EP-A 297576 werden 17 Teile einer han-  
25 delsüblichen Aluminiumbronze (Alu-Stapa PP  
Chromal X/80, der Fa. Eckart, Fürth; Aluminium-  
gehalt 80 %, durchschnittlicher Teilchendurch-  
messer 15  $\mu\text{m}$ ) in 7,5 Teilen Butylglykol und  
30 5,5 Teilen iso-Butanol durch 15 minütiges  
Rühren homogen verteilt, anschließend in 54  
Teile der 41-%igen, neutralisierten Poly-  
urethanharzlösung 1 einfließen gelassen und  
mit 16 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt.  
35 Diese Mischung wird weitere 30 Minuten mit  
einem Schnellrührer bei 1000 U/min. gerührt.

- 1 2.9 Herstellung einer blaupigmentierten Basis-  
farbe A1-2:
- 5 10 Teile Paliogenblau, 45 Teile eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75 %-ig in iso-Butanol) und 45 Teile Butylglykol werden unter Rührer vermischt und mit einer Sandmühle dispergiert.
- 10 2.10. Herstellung einer blaupigmentierten Basis-  
farbe A2-2:
- 15 7 Teile Paliogenblau, 57 der 41%igen, neutralisierten Polyurethanharzlösung 1, 15 Teile Butylglykol und 21 Teile eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75%igen in iso-Butanol) werden unter Rühren vermischt und mit einer Sandmühle dispergiert.
- 20 2.11. Herstellung einer blaupigmentierten Basis-  
farbe A3-2:
- 25 8 Teile Paliogenblau, 73,5 Teile der 41-%igen, neutralisierten Polyurethanharzlösung 1, 10,5 Teile Butylglykol und 8 Teile iso-Butanol werden unter Rühren vermischt und mit einer Sandmühle dispergiert.
- 30 2.12. Herstellung einer blaupigmentierten Basis-  
farbe A4-2:
- 35 7,5 Teile Paliogenblau, 64 Teile der 41-%igen, neutralisierten Polyurethanharzlösung 1, 11,5 Teile eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75 %ig in iso-Butanol) und 17 Teile Butylglykol werden unter Rühren vermischt und mit einer Sandmühle dispergiert.

- 1 2.13. Herstellung einer blaupigmentierten Basis-  
farbe A5-2  
(Vergleich zu Basisfarbe A2-2):
- 5 5,8 Teile Paliogenblau, 46,7 Teile der  
41%igen, neutralisierten Polyurethanharzlö-  
sung 1, 17,8 Teile eines handelsüblichen, me-  
thylveretherten Melaminharzes (75 %ig in  
10 iso-Butanol) und 29,7 Teile entionisiertes  
Wasser werden unter Rühren vermischt und mit  
einer Sandmühle dispergiert.
3. Herstellung der pigmentfreien Komponente B:
- 15 3.1 Herstellung einer Mischung B1, mindestens  
eine Sekundärdispersion enthaltend:
- 20 Zu 44 Teilen Polyurethanharzdispersion 3 wer-  
den 43 Teile einer vorgequollenen wäßrigen  
Paste, enthaltend 3 Gew.-% eines anorga-  
nischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikat-Ver-  
dickungsmittels und 3 Gew.-% Polypropylengly-  
kol mit einem zahlenmittleren Molekularge-  
25 wicht von 900, wobei die Prozente auf das Ge-  
samtgewicht der Paste bezogen sind, 9 Teile  
entionisiertes Wasser, 0,5 Teile eines han-  
delsüblichen Entschäumers und 3,5 Teile  
einer 3,5%igen Lösung eines handelsüblichen  
Polyacrylatverdickers in Wasser unter Rühren  
30 zugesetzt.
- 35

1 3.2 Herstellung einer Mischung B2, mindestens  
eine Sekundärdispersion enthaltend:

5  
10  
15  
Zu 27 Teilen Polyuethanharzdispersion 3 werden 54 Teile einer vorgequollenen wäßrigen Paste, enthaltend 3 Gew.-% eines anorganischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikat-Verdickungsmittels und 3 Gew.-% Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 900, wobei die Prozente auf das Gesamtgewicht der Paste bezogen sind, 17,5 Teile entionisiertes Wasser, 0,3 Teile eines handelsüblichen Entschäumers, 0,3 Teile einer 3,5 %igen Lösung eines handelsüblichen Polyacrylatverdickers in Wasser und 0,9 Teile Butylglykol unter Rühren zugesetzt.

3.3 Herstellung einer Mischung B3, mindestens  
eine Sekundärdispersion enthaltend:

20  
25  
30  
35  
Zu 39 Teilen Polyurethanharzdispersion 3 werden 46,5 Teile einer vorgequollenen wäßrigen Paste, enthaltend 3 Gew.-% eines anorganischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikat-Verdickungsmittels und 3 Gew.-% Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 900, wobei die Prozente auf das Gesamtgewicht der Paste bezogen sind, 13 Teile entionisiertes Wasser, 0,3 Teile eines handelsüblichen Entschäumers, 0,7 Teile einer 3,5 %igen Lösung eines handelsüblichen Polyacrylatverdickers in Wasser und 0,5 Teile Butylglykol unter Rühren zugesetzt.

1 3.4 Herstellung einer Mischung B4, mindestens  
eine Sekundärdispersion enthaltend:

5 Zu 24 Teilen Polyurethanharzdispersion 3 und  
3 Teilen eines handelsüblichen, methylver-  
etherten Melaminharzes (75 %ig in iso-Buta-  
nol) werden 47,5 Teile einer vorgequollenen  
wäßrigen Paste, enthaltend 3 Gew.-% eines an-  
organischen Natrium-Magnesium-Schichtsi-  
10 kat-Verdickungsmittels und 3 Gew.-% Polypro-  
pylenglykol mit einem zahlenmittleren Mole-  
kulargewicht von 900, wobei die Prozente auf  
das Gesamtgewicht der Paste bezogen sind,  
23,5 Teile entionisiertes Wasser, 1 Teil Bu-  
15 tylglykol und 1 Teil einer 3,5 %igen Lösung  
eines handelsüblichen Polyacrylatverdickers  
in Wasser unter Rühren zugesetzt.

20 3.5 Herstellung einer Mischung B 5, mindestens  
eine Primärdispersion enthaltend:

25 Zu 57,5 Teilen einer vorgequollenen wäßrigen  
Paste, enthaltend 3 Gew.-% eines anorga-  
nischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikat-Ver-  
dickungsmittels und 3 Gew.-% Polypropylengly-  
kol mit einem zahlenmittleren Molekularge-  
wicht von 900, wobei die Prozente auf das Ge-  
samtgewicht der Paste bezogen sind, werden  
16,5 Teile entionisiertes Wasser, 1,5 Teile  
30 Butylglykol, 0,5 Teile eines handelsüblichen  
Entschäumers, 5 Teile einer 3,5 %igen Lösung  
eines handelsüblichen Polyacrylatverdickers  
in Wasser und 19 Teile der Polyacrylatdisper-  
sion 2 unter Rühren zugesetzt.

35

1 3.6 Herstellung einer Mischung B6, bindemittel-  
frei:

5 Zu 57,5 Teilen einer vorgequollenen wäßrigen  
Paste, enthaltend 3 Gew.-% eines anorga-  
nischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikat-Ver-  
dickungsmittels und 3 Gew.-% Polypropylengly-  
kol mit einem zahlenmittleren Molekularge-  
10 wicht von 900, wobei die Prozente auf das Ge-  
samtgewicht der Paste bezogen sind, werden  
35,5 Teile entionisiertes Wasser, 1,5 Teile  
Butylglykol, 0,5 Teile eines handelsüblichen  
Entschäumers und 5 Teile einer 3,5 %igen Lö-  
15 sung eines handelsüblichen Polyacrylatver-  
dickers in Wasser unter Rühren zugesetzt.

Beispiele 1 bis 30

20 Aus den Komponenten A und Komponenten B wurden die  
wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen 1 - 30  
hergestellt (wie in den Tabellen 1 - 7 beschrieben),  
indem die jeweilige(n) Basisfarbe(n) A direkt nach  
ihrer Herstellung in die jeweilige Mischung B einge-  
rührt wurden. Anschließend wurde die Viskosität durch  
25 Zugabe von entionisiertem Wasser auf eine Auslaufzeit  
von 20 s im DIN-4-Becher (bei 20°C) eingestellt.

30 In einer zweiten Versuchsreihe erfolgte das Zusammen-  
geben der einzelnen Komponenten zur Prüfung der Lager-  
stabilität nach einer getrennten Lagerung der einzel-  
nen Komponenten während einer Zeit von 6 Monaten bei  
Raumtemperatur bzw. 3 Monaten bei 40°C.

1 Direkt im Anschluß nach der Herstellung der wäßrigen  
Basisbeschichtungszusammensetzungen wurden sie nach  
gut bekannten Methoden auf mit einer handelsüblichen  
Elektrotauchlackierung und einem konventionellen  
5 (d.h. lösemittelhaltigen) oder wasserhaltigen Füller  
beschichtete phosphatierte Stahlbleche (Bonder 132)  
gespritzt, nach einer Ablüftzeit von 30 Minuten bei  
Raumtemperatur (bei einer relativen Luftfeuchtigkeit  
von 50 % und einer Raumtemperatur von 20°C) mit einem  
10 handelsüblichen konventionellen 2-Komponenten-Klar-  
lack auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Acrylat-  
copolymerisates und eines Isocyanatvernetzers über-  
lackiert und 30 Minuten bei 60°C getrocknet. Die  
Trockenfilmschichtdicke der Basisbeschichtungszusam-  
15 mensetzung beträgt  $\approx 15 \mu\text{m}$ , die des Klarlackes  $\approx 50 \mu\text{m}$ .

20

25

30

35

1

Tabelle 1: Zusammensetzung der wäßrigen Basisbeschichtungen 1 bis 5 in Teilen

5

Beispiel	1	2	3	4	5
Al-1	13,-	9,7	8,7	6,5	4,3
Al-2	-	2,7	3,6	5,3	7,1
B1	87,-	87,6	87,7	88,2	88,6
10	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-

Die Menge der Komponente B1 ergibt sich aus der Forderung, daß das Verhältnis der Menge der Komponenten B1 zu der Menge an Melaminharz aus den Komponenten Al-1 plus Al-2 in der Beschichtung konstant ist. Analog ergibt sich die Menge an B1 bei Verwendung anderer Komponenten Al-X.

15

Tabelle 2: Zusammensetzung der wäßrigen Basisbeschichtungen 6 bis 10 in Teilen

20

Beispiel	6	7	8	9	10
A2-1	26,-	19,5	17,3	13,-	8,7
A2-2	-	6,-	8,-	12,-	16,1
25 B2	74,-	74,5	74,7	75,-	75,2
	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-

Die Menge der Komponente B2 ergibt sich aus der Forderung, daß das Verhältnis der Menge der Komponente B2 zu der Menge an Melaminharz und/oder Polyurethanharz aus den Komponenten A2-1 plus A2-2 in der Beschichtung konstant ist. Analog ergibt sich die Menge an B2 bei Verwendung anderer Komponenten A2-X.

30

35

1 Tabelle 3: Zusammensetzung der wäßrigen  
Basisbeschichtungen 11 bis 15 in Teilen

Beispiel	11	12	13	14	15
5 A3-1	19,-	14,25	12,7	9,5	6,3
A3-2	-	4,25	5,7	8,5	11,3
B3	81,-	81,5	81,6	82,-	82,4
	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-

10 Die Menge der Komponente B3 ergibt sich aus der For-  
derung, daß das Verhältnis der Menge der Komponente  
B3 zu der Menge an Polyurethanharz aus den Komponen-  
ten A3-1 plus A3-2 in der Beschichtung konstant ist.  
15 Analog ergibt sich die Menge an B3 bei Verwendung an-  
derer Komponenten A3-X.

Tabelle 4: Zusammensetzung der wäßrigen Basisbe-  
schichtungen 16 bis 20 in Teilen

Beispiel	16	17	18	19	20
20 A4-1	23,-	18,-	16,-	12,-	8,-
A4-2	-	5,-	7,-	11,-	15,-
B4	77,-	77,-	77,-	77,-	77,-
25	100,-	100,-	100,-	100,-	100,-

Die Menge der Komponente B4 ergibt sich aus der Verar-  
beitbarkeit der Basisbeschichtungszusammensetzung. Da  
30 die Mengenverhältnisse der Festharze Polyurethan-/Me-  
laminharz in allen Komponenten A4-X und B4 konstant  
sind, sind diese Mengenverhältnisse auch in allen Mi-  
schungen konstant. In den Beispielen 16 bis 20 ist im  
Unterschied zu den übrigen Beispielen 1 bis 15 und 21  
35 bis 30 eine geringe farbonabhängige Variation im Bin-  
demittel- zu Lösemittelverhältnis vorhanden.

1  
Tabelle 5: Zusammensetzung der wäßrigen  
Basisbeschichtungen 21 bis 25 in Teilen

5	Beispiel	21	22	23	24	25
	A2-1	28,-	21,2	18,9	14,2	9,5
	A2-2	-	6,3	8,4	12,7	17,-
	B5	72,-	72,5	72,7	73,1	73,5
10		100,-	100,-	100,-	100,-	100,-

Die Menge der Komponente B5 ergibt sich aus der For-  
derung, daß das Verhältnis der Menge der Komponente  
15 B5 zu der Menge an Polyurethanharz und/oder Melamin-  
harz aus den Komponenten A2-1 plus A2-2 in der Be-  
schichtung konstant ist. Analog ergibt sich die Menge  
an B5 bei Verwendung anderer Komponenten A2-X.

20  
Tabelle 6: Zusammensetzung der wäßrigen  
Basisbeschichtungen 26 bis 30 in Teilen

25	Beispiel	26	27	28	29	30
	A5-1	19,-	14,25	12,7	9,5	6,3
	A3-2	-	4,25	5,7	8,5	11,3
	B3	81,-	81,5	81,6	82,-	82,4
30		100,-	100,-	100,-	100,-	100,-

Die Menge der Komponente B3 ergibt sich aus der For-  
derung, daß das Verhältnis der Menge der Komponente  
35 B3 zu der Menge an Polyurethanharz und/oder Melamin-  
harz aus den Komponenten A5-1 plus A3-2 in der Be-  
schichtung konstant ist.

1  
Vergleichsbeispiele V1 - 5:

Die Zusammensetzungen V1 - 5 entsprechen denen der in  
5 Tabelle 2 beschriebenen Beispiele 6 - 10, als pigmentierte Komponente wurde aber A5-2 anstelle von A2-2 verwendet.

Vergleichsbeispiele V6-7:

10 Die Zusammensetzungen V6-7 entsprechen der des Beispiels 1 aus Tabelle 1. Als Aluminium enthaltende Komponenten wurde A6-1 und A7-1 anstelle von A1-1 verwendet.

15  
Vergleichsbeispiel V8:

Die Zusammensetzung V8 entspricht der des Beispiels  
26 aus Tabelle 6. Als aluminiumenthaltende Komponente  
20 wurde A8-1 anstelle von A5-1 verwendet.

Prüfergebnisse

Die Prüfergebnisse direkt nach der Herstellung jeweils gleicher Formulierungen (z.B. Zusammensetzung  
25 10/V5 oder Zusammensetzung 1 / V6 bzw. V7 oder Zusammensetzung 26/V8) zeigten keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich Farbton, Effekt und DOI oder Appearance (als Beispiel ist dies für Zusammensetzung  
30 10 / V5 in Tabelle 7 gezeigt. Die Messung der Farborte der Basisbeschichtungen erfolgte mit einem Dreiwinkelmeßgerät (MMK 111 der Fa. Zeiss) bei 25, 45 und 70°-Geometrie).

1 Nach 3-monatiger Lagerung der einzelnen Komponenten  
bei 40°C wurden jedoch signifikante Unterschiede beob-  
achtet: Dabei unterschieden sich die Eigenschaften  
5 der erfindungsgemäßen Basisfarben von denen der Ver-  
gleichsbeispiele. Ferner unterschieden sich auch die  
Eigenschaften der unter Verwendung dieser gelagerten  
Komponenten hergestellten erfindungsgemäßen Be-  
schichtungszusammensetzungen von denen der zum Ver-  
gleich hergestellten Beschichtungszusammensetzungen.  
10

Bei der Prüfung der Komponenten sind diese Unter-  
schiede zum Beispiel in Tabelle 8 für A2-2 und A5-2  
dargestellt. Während A2-2 nach 3 Monaten bei 40°C zur  
Frischabprüfung keine signifikante Farbortabweichung  
15 zeigt, ist diese bei A5-2 deutlich erkennbar.

Bei den mit A2-2 hergestellten Basisbeschichtungszu-  
sammensetzungen (Beispiel 10 in Tabelle 7, Zusammen-  
setzung 10) traten nach Lagerung keine signifikanten  
20 Farbtonverschiebungen auf, während bei den mit A5-2  
hergestellten Vergleichsbeispielen (Beispiel in Tabel-  
le 7 V5) signifikante Unterschiede auftraten. In die-  
sem Fall ist also die Basisfarbe A5-2 für die Verwen-  
dung in einem Mischsystem auf Grund schlechter Lager-  
25 beständigkeit ungeeignet, während A2-2 und A1-2 geeig-  
net sind.

Die Basisfarben A6-1 und A7-1 bildeten nach der Her-  
stellung oder später nach erneutem Aufrühren inner-  
halb von 1 - 2 Stunden einen starken Bodensatz. Daher  
30 sind diese Basisfarben für die Verwendung in einer  
Mischmaschine ungeeignet.

1 Die Basisfarbe A8-1 (vergleichbar A5-1, jedoch mit  
entionisiertem Wasser gelagert) zeigte nach 2-3 Tagen  
bei 30°C starke Wasserstoffentwicklung (Gasung). Die  
5 Verwendung dieser Basisfarbe in einer Mischmaschine  
scheidet daher aus Sicherheitsgründen aus.

Außerdem veränderte sich bei den Überzugsmitteln der  
Vergleichsbeispiele nach sechsmonatiger Lagerung auch  
das Trocknungsverhalten (Abdunstverhalten). So zeig-  
10 ten die Überzugsmittel der Vergleichsbeispiele V1 bis  
V8 nach Lagerung eine deutlich langsamere Trocknung  
als die frisch hergestellten Überzugsmittel V1 bis  
V8. Dagegen zeigten die Überzugsmittel der Beispiele  
1 bis 30 vor und nach Lagerung das gleiche Trocknungs-  
15 verhalten. Die Überzugsmittel der Beispiele 1 bis 30  
und der Vergleichsbeispiele V1 bis V8 zeigen im  
Frischzustand in etwa die gleiche Trocknungsge-  
schwindigkeit, während nach sechsmonatiger Lagerung  
die Überzugsmittel V1 bis V8 wesentlich langsamer  
20 trocknen als die Überzugsmittel 1 bis 30.

25

30

35

35 30 25 20 15 10 5 1

Tabelle 7: Farbtonbestimmung (D 10°-Werte) am Beispiel der Basisbeschichtungszusammensetzung des Beispiels 10 und des Vergleichsbeispiels 5 (beide blau-metallic) frisch und nach Lagerung der Komponenten:

Beisp.	Frischabprüfung			3 Mon./40°C			Farbtonabweichung nach Lag.					
	L	a	b	L	a	b	DL	Da	Db	DC	DH	
10	25°	92,6	-7,4	-19,0	90,7	-7,1	-19,1	-1,9	0,3	-0,1	0,0	0,3
	45°	55,1	-3,6	-15,0	53,8	-3,3	-14,8	-1,3	0,3	0,2	-0,2	0,3
	70°	33,4	-1,0	-12,9	33,0	-0,9	-13,1	-0,4	0,1	-0,2	0,2	0,1
V5	25°	91,4	-7,5	-20,3	92,1	-4,9	-15,5	0,7	2,6	4,8	-5,4	0,9
	45°	54,0	-3,6	-15,8	55,1	-2,0	-12,8	1,1	1,6	3,0	-3,3	1,0
	70°	32,6	-0,7	-13,4	33,9	-0,4	-11,5	1,3	0,4	1,9	-1,9	0,3

Farbtonabweichung bei Frischabprüfung B10/V5

λ	DL	Da	Db	DC	DH
25°	-1,2	-0,2	-1,3	1,3	0,3
45°	-1,1	0,0	-0,8	0,8	0,2
70°	-0,8	0,2	-0,5	0,5	0,3

35 30 25 20 15 10 5 1

Tabelle 8: Farbtonbestimmung mit dem Meßgerät DC 38-90 der Fa. Zeiss am Beispiel der Komponente A2-2 und A5-2 frisch und nach Lagerung der Komponenten

	Frischabprüfung			3 Mon./40°C			Farbtonabweichung nach Lag.				
	L	a	b	L	a	b	DL	Da	Db	DC	DH
A2-2	24,7	2,5	-4,7	24,5	2,8	-4,8	-0,2	0,3	-0,1	0,2	0,2
A5-2	25,3	4,2	-6,2	24,9	3,2	-5,9	-0,4	-1,0	0,3	-0,8	-0,7

Farbtonabweichung bei Frischabprüfung zwischen A2-2 und A5-2

	DL	Da	Db	DC	DH
	0,7	1,7	-1,5	2,2	0,7

1 Beispiel 31

Zunächst wird folgendermaßen eine Polyurethanharz-  
lösung hergestellt:

- 5 In einem geeigneten Reaktionsgefäß mit Rührer, Rück-  
flußkühler und Zulaufgefäß werden unter Schutzgas  
1061,9g Polyester mit einem mittleren Molekularge-  
gewicht Mn 1400 auf Basis einer handelsüblichen unge-  
sättigten Dimerfettsäure mit einer Jodzahl von 10 mg  
10 J<sub>2</sub>/g, einem Monomergehalt von maximal 0,1 %, einem  
Trimergehalt von maximal 2 %, einer Säurezahl von 195  
bis 200 mgKOH/g und einer Verseifungszahl von 197 bis  
202 mgKOH/g (Pripol 1009, Handelsprodukt der Firma  
Unichema International), Isophthalsäure und Hexandiol  
15 vorgelegt und nacheinander mit 14,3 g Neopentylgly-  
kol, 86,6 g Dimethylolpropionsäure, 437,2g  
1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol (Handelsname  
TMXDI (METAR<sup>®</sup>) der Firma American Cyanamid) und 351,2g  
Methoxypropylacetat versetzt.
- 20 Diese Mischung wird so lange bei 130 °C gehalten, bis  
der Isocyanatgehalt auf 1.07 % abgesunken ist. An-  
schließend werden dem Gemisch 41,8 g Trimethylolpro-  
pan zugegeben und so lange bei 130 °C gehalten, bis  
kein NCO mehr nachweisbar ist oder bis eine Viskosi-  
25 tät von 30dPas (bei einer Anlösung von 1:1 = Harz-  
lösung/N-Methylpyrrolidon) erreicht ist. Dann werden  
532,8g Butylglykol zugegeben und 30 min bei 130 °C ge-  
halten. Anschließend werden dem Reaktionsgemisch  
30 43,2g Dimethylethanolamin zugegeben und die Harzlö-  
sung abgekühlt. Der Feststoffgehalt der resultieren-  
den Harzlösung beträgt 64 %.

Außerdem wird folgendermaßen eine Aluminium enthal-  
tende Basisfarbe hergestellt.

1 17 Teile einer gemäß DE-OS 3636183 chromatierten Alu-  
miniumbronze (Aluminiumgehalt 65 % in Benzin/Solvent-  
naphtha/Butylglykol, durchschnittlicher Teilchendurch-  
messer 15  $\mu$ m) werden in eine Mischung aus 72 Teilen  
5 der obenbeschriebenen 64 %igen, neutralisierten Poly-  
urethanharzlösung und 11 Teilen sek.-Butanol einge-  
rührt. Die Mischung wird weitere 30 Minuten mit einem  
Schnellrührer bei 1000 U/min gerührt.

10 Weiterhin wird folgendermaßen eine bindemittelfreie  
Mischung B hergestellt:

Zu 39 Teilen einer vorgequollenen wäßrigen Paste, ent-  
haltende 3 Gew.-% eines anorganischen Natrium-Mag-  
nesium-Schichtsilikat-Verdickungsmittels und 3 Gew.-%  
15 Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Moleku-  
largewicht von 900, wobei die Prozente auf das Gesamt-  
gewicht der Paste bezogen sind, werden 57,5 Teile ent-  
ionisiertes Wasser und 3,5 Teile einer 3 %igen Lösung  
eines handelsüblichen Polyurethanverdickers, gelöst  
20 in Wasser, zugesetzt.

Es wurde eine wäßrige Basisbeschichtungszusammen-  
setzung 31 hergestellt, indem 25 Teile der obenbe-  
schriebenen Aluminium enthaltenden Basisfarbe A di-  
25 rekt nach ihrer Herstellung in 75 Teile der obenbe-  
schriebenen Mischung B eingerührt wurden. An-  
schließend wurde die Viskosität durch Zugabe von ent-  
ionisiertem Wasser auf eine Auslaufzeit von 20s im  
DIN-4-Becher (bei 20 °C) eingestellt.

30

35

1 In einer zweiten Versuchsreihe erfolgte das Zusammen-  
geben der einzelnen Komponenten zur Prüfung der Lager-  
stabilität nach einer getrennten Lagerung der einzel-  
nen Komponenten während einer Zeit von 6 Monaten bei  
5 Raumtemperatur bzw. 3 Monaten bei 40 °C.

Die Applikation und Aushärtung der Basisbeschichtungs-  
zusammensetzung 31 sowie die Prüfung der resultieren-  
den Beschichtung erfolgte analog zu den Beispielen 1  
10 bis 30. Die erhaltenen Prüfergebnisse entsprechen de-  
nen der Beispiele 1 bis 30.

15

20

25

30

35

1

Patentansprüche:

- 5 1. Mischsystem zur Herstellung von wasserverdünnbaren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischsystem
- 10 A) verschiedene Basisfarben A, die weniger als 5 Gew.-% Wasser, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdünnbares oder wasserdispergierbares Bindemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe
- 15 enthalten, und
- B) mindestens eine wasserenthaltende, pigmentfreie Komponente B enthält.
- 20 2. Mischsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Basisfarben A wasserfrei sind.
- 25 3. Mischsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B mindestens ein rheologiesteuernendes Additiv sowie ggf. mindestens ein wasserverdünnbares oder wasserdispergierbares Bindemittel und ggf. weitere Hilfs- und
- 30 Zusatzstoffe enthält.

35

- 1  
4. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, da-  
durch gekennzeichnet, daß die Basisfarben A als  
5 Bindemittel mindestens ein Polyurethanharz  
und/oder Aminoplastharz enthalten und/oder daß  
die Komponente B als Bindemittel mindestens ein  
Polyurethanharz und/oder Aminoplastharz oder Po-  
lyacrylatharz enthält.
- 10  
5. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, da-  
durch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Ba-  
sisfarben A jeweils
- 15 Aa) 0,5 bis 70 Gew.- % mindestens eines farb-  
und/oder effektgebenden Pigments,
- Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserver-  
dünnbaren oder wasserdispergierbaren Binde-  
mittels und
- 20 Ac) mindestens ein organisches Lösemittel sowie  
ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe
- 25 enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile  
der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% be-  
trägt.
- 30  
6. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, da-  
durch gekennzeichnet, daß das Mischsystem
- 35 A1) mindestens eine Effektpigmente enthaltende  
Basisfarbe,
- A2) mindestens eine anorganische Farbpigmente  
enthaltende Basisfarbe und/oder

- 1 A3) mindestens eine organische Farbpigmente ent-  
haltende Basisfarbe
- enthält.
- 5
7. 7. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, da-  
durch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Ba-  
sisfarben A das gleiche Bindemittel oder bei Bin-  
demittelmischungen die gleichen Bindemittel im  
10 gleichen Mischungsverhältnis zueinander enthal-  
ten.
8. 8. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, da-  
durch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Ba-  
sisfarben A das gleiche Verhältnis von festem  
15 Bindemittel zu organischem Lösungsmittel aufwei-  
sen und/oder daß das Verhältnis von festem Binde-  
mittel zu Lösemittel im fertigen wäßrigen Über-  
zugsmittel konstant ist.
- 20
9. 9. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren  
Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung,  
bei dem verschiedene Basisfarben eines Misch-  
systems getrennt hergestellt und gelagert werden  
und erst kurz vor der Applikation des Überzugs-  
25 mittels gemischt werden, dadurch gekennzeichnet,  
daß ein Mischsystem nach einem der Ansprüche 1  
bis 8 eingesetzt wird und die wasserverdünnbaren  
Überzugsmittel durch Mischen mindestens einer Ba-  
sisfarbe A und mindestens einer Komponente B des  
30 Mischsystems hergestellt werden.
10. 10. Verwendung des Mischsystemes nach einem der An-  
sprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Wasserbasis-  
lacken für die Beschichtung von Automobil-  
35 karossen und/oder Kunststoffteilen.

- 1  
11. Verwendung des Mischsystems nach einem der An-  
sprüche 1 bis 9 zur Herstellung von wäßrigen  
Überzugsmitteln für die Reparaturlackierung.

5

10

15

20

25

30

35

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP92/00351

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl<sup>5</sup> : C09D 7/14; C09D 5/02  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 Int.Cl<sup>5</sup> : C09D

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0121308 (ICI) 10 October 1984 see page 9, paragraph 2; claims 1,6,7,9 ---	1,2,6,9
A	EP, A, 0311209 (VAN WIJHE BEHEER) 12 April 1989 see page 3, paragraph 2; claims ---	1
A	EP, A, 0195931 (VIANOVA KUNSTHARZ) 1 October 1986 (cited in the application) ---	
A	EP, A, 0368499 (BEE CHEMICAL COMPANY) 16 May 1990 (cited in the application) -----	

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search 25 June 1992 (25.06.92)	Date of mailing of the international search report 08 July 1992 (08.07.92)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.
---	---

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200351**  
**SA 56370**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 25/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0121308	10-10-84	AU-B- 566249	15-10-87
		AU-A- 2502184	05-09-85
		CA-A- 1224303	21-07-87
		GB-A, B 2135690	05-09-84
		JP-A- 59166565	19-09-84
		JP-A- 2153980	13-06-90
-----	-----	-----	-----
EP-A-0311209	12-04-89	NL-A- 8702374	01-05-89
-----	-----	-----	-----
EP-A-0195931	01-10-86	AT-A- 381499	27-10-86
		CA-A- 1279743	29-01-91
		DE-A- 3660918	17-11-88
		JP-C- 1623365	25-10-91
		JP-B- 2048188	24-10-90
		JP-A- 61203179	09-09-86
		US-A- 4730020	08-03-88
-----	-----	-----	-----
EP-A-0368499	16-05-90	US-A- 4920199	24-04-90
		AU-B- 619356	23-01-92
		AU-A- 4451889	17-05-90
		JP-A- 2191692	27-07-90
		US-A- 5003034	26-03-91
-----	-----	-----	-----

<b>I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C09D7/14; C09D5/02		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C09D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	EP,A,0 121 308 (ICI) 10. Oktober 1984 siehe Seite 9, Absatz 2; Ansprüche 1,6,7,9 ---	1,2,6,9
A	EP,A,0 311 209 (VAN WIJHE BEHEER) 12. April 1989 siehe Seite 3, Absatz 2; Ansprüche ---	1
A	EP,A,0 195 931 (VIANOVA KUNSTHARZ) 1. Oktober 1986 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 368 499 (BEE CHEMICAL COMPANY) 16. Mai 1990 in der Anmeldung erwähnt ---	
<p><sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
25. JUNI 1992	- 8. 07. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	GIRARD Y. A. 	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200351  
 SA 56370

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25/06/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0121308	10-10-84	AU-B- 566249	15-10-87
		AU-A- 2502184	05-09-85
		CA-A- 1224303	21-07-87
		GB-A, B 2135690	05-09-84
		JP-A- 59166565	19-09-84
		JP-A- 2153980	13-06-90
EP-A-0311209	12-04-89	NL-A- 8702374	01-05-89
EP-A-0195931	01-10-86	AT-A- 381499	27-10-86
		CA-A- 1279743	29-01-91
		DE-A- 3660918	17-11-88
		JP-C- 1623365	25-10-91
		JP-B- 2048188	24-10-90
		JP-A- 61203179	09-09-86
		US-A- 4730020	08-03-88
EP-A-0368499	16-05-90	US-A- 4920199	24-04-90
		AU-B- 619356	23-01-92
		AU-A- 4451889	17-05-90
		JP-A- 2191692	27-07-90
		US-A- 5003034	26-03-91

EPO FORM P0473