



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 <sup>5</sup> :</b> B05D 7/26, C09D 5/02 C08F 220/18</p>	<p><b>A1</b></p>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 90/06187 <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 14. Juni 1990 (14.06.90)</p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP89/01435 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 27. November 1989 (27.11.89) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 38 41 541.0 9. Dezember 1988 (09.12.88) 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> WIEDITZ, Stefan [DE/DE]; Am Brockhoff 14, D-4400 Münster (DE). NIE-MANN, Jürgen [DE/DE]; Schafhofstraße 44, D-8700 Würzburg (DE). DOBBELSTEIN, Arnold [DE/DE]; Emil-Nolde-Weg 95, D-4400 Münster (DE). <b>(74) Anwalt:</b> LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).</p>		<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p><b>(54) Title:</b> PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A MULTI-LAYER PAINT COATING, WATER-DILUTABLE PAINT, PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CROSS-LINKED POLYMER MICROPARTICLES AND CROSS-LINKED MICROPARTICLES</p>		
<p><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCICHTIGEN LACKIERUNG, WASSERVERDÜNNBARER LACK, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERNETZTEN POLYMERMIKROTEILCHEN UND VERNETZTE POLYMERMIKROTEILCHEN</p>		
<p><b>(57) Abstract</b></p> <p>The invention concerns a process for the production of a multi-layer paint coating, using a pigmented base paint containing cross-linked polymer microparticles obtained by emulsion polymerization. The process is characterized by the fact that the cross-linked polymer microparticles in the base paint are obtained using 0.5-2.4 % by wt. of allyl methacrylate or 1.5-8.0 % by wt. of ethylene glycol di(meth)acrylate or 1.5-8.0 % by wt. of butanedioldi(meth)acrylate or 1.5-10.0 % by wt. of hexanedioldi(meth)acrylate or 0.5-6.0 % by wt. of divinylbenzene, the percentages by weight being expressed with respect to the total amount of monomer used.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem ein pigmentierter Basislack eingesetzt wird, der durch Emulsionspolymerisation erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die im Basislack enthaltenden vernetzten Polymermikroteilchen unter Verwendung von 0,5 bis 2,4 Gew.-% Allylmethacrylat oder 1,5 bis 8,0 Gew.-% Ethylenglykoldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 8,0 Gew.-% Butandioldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 10,0 Gew.-% Hexandioldi(meth)acrylat oder 0,5 bis 6,0 Gew.-% Divinylbenzol erhältlich sind, wobei sich die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmenge an eingesetztem Monomer beziehen.</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	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

1

5

10 Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, wasserverdünnbarer Lack, Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polymermikroteilchen und vernetzte Polymermikroteilchen

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

20 (1) ein pigmentierter wäßriger Basislack, der durch Emulsionspolymerisation von

25 (A) ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe im Molekül enthalten oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und

30 (B) einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen im Molekül enthält

erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

35 (2) aus der in Stufe (1) aufgebrachten Zusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird

1

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

5

(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

10

Die Erfindung betrifft auch einen wasserverdünnbaren Lack, der durch Emulsionspolymerisation von

15

(A) ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe im Molekül enthalten oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und

(B) einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen im Molekül enthält

20

erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polymermikroteilchen sowie nach diesem Verfahren hergestellte vernetzte Polymermikroteilchen.

25

Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Lackierungen ist aus der EP-B-38 127 bekannt und wird insbesondere zur Herstellung von Metalleffektlackierungen auf Automobilkarosserien eingesetzt.

30

Wenn in dem in Rede stehenden Verfahren wäßrige Basislacke eingesetzt werden, die durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthalten (vgl. EP-B-38 127, Spalte 4, Zeilen 51 bis 60, Spalte 20, Zeile 40 bis Spalte 25, Zeile 50), dann werden Lackierungen erhalten, die hinsichtlich

35

Glanz und Haftungseigenschaften verbesserungsbedürftig sind.

1

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht in der Bereitstellung von pigmentierten wäßrigen Basislacken, die durch Emulsionspolymerisation von

5

(A) ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe im Molekül enthalten oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und

10

(B) einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen im Molekül enthält

erhältliche vernetzte Polymerteilchen enthalten und mit denen mehrschichtige Lackierungen mit verbessertem Glanz und verbesserten Haftungseigenschaften erhalten werden.

15

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die Bereitstellung von Basislacken gelöst, die vernetzte Polymerteilchen enthalten, die erhältlich sind, indem als Komponente (B) 0,5 bis 2,4, vorzugsweise 1,0 bis 2,0, besonders bevorzugt 1,5 Gew.-% Allylmethacrylat oder 1,5 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-% Ethylenglykoldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-% Butandioldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 10,0, vorzugsweise 3,0 bis 7,0, besonders bevorzugt 5,0 Gew.-% Hexandioldi(meth)acrylat oder 0,5 bis 6,0, vorzugsweise 1,0 bis 4,0, besonders bevorzugt 2,0 Gew.-% Divinylbenzol eingesetzt werden, wobei sich die Gew.-%-Angaben auf die gesamte Menge an eingesetzter Komponente (A) und eingesetzter Komponente (B) (Menge an eingesetzter Komponente (A) + Menge an eingesetzter Komponente (B) = 100 Gew.-%) beziehen.

20

25

30

35

1

5 Die erfindungsgemäß eingesetzten vernetzten Polymerteilchen sind durch Emulsionspolymerisation der Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium in den bekannten Apparaturen, beispielsweise in einem Rührkessel mit Heiz- und Kühlvorrichtung, herstellbar. Die Zugabe der Monomeren kann in der Weise erfolgen, daß eine Lösung aus dem gesamten  
10 Wasser, dem Emulgator und einem Teil des Initiators vorgelegt wird und das Monomer bzw. Monomergemisch und getrennt davon, aber parallel dazu der Rest des Initiators bei der Polymerisationstemperatur langsam zugegeben wird. Es ist jedoch auch möglich, einen Teil des Wassers und des Emulgators  
15 vorzulegen und aus dem Rest des Wassers und des Emulgators und aus dem Monomer bzw. Monomergemisch eine Voremulsion herzustellen, die bei der Polymerisationstemperatur langsam zugegeben wird, wobei der Initiator wiederum getrennt zugegeben wird.

20

Das Emulsionspolymerisationsverfahren ist ein schon lange Zeit bekanntes Verfahren (vgl. z.B. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Teil I von F. Hölscher,  
25 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969).

25

Wenn die zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden vernetzten Polymerteilchen durchzuführende Emulsionspolymerisation mit einem Redox Initiatorsystem, bestehend aus  
30  $H_2O_2$  und einem nicht-ionischen, wasserlöslichen Reduktionsmittel (wie in der EP-A-107 300 beschrieben) initiiert wird, dann werden Basislacke erhalten, mit denen Mehrschichtlackierungen mit hoher Belastbarkeit im Schwitzwasserkonstantklima hergestellt werden können.

35

1

5 Als Beispiele für einsetzbare nicht-ionische, wasserlösliche Reduktionsmittel werden genannt: Ascorbinsäure, Schwefelverbindungen, wie Thioharnstoff und Mercaptane, Amine, wie Hydroxylamin, Triethylamin und Ethanolamin, reduzierende Säuren, wie Glykolsäure, Weinsäure und Diphenylglykolsäure und Benzylalkohol. Bevorzugt wird Ascorbinsäure eingesetzt.

10

Die in Rede stehende Emulsionspolymerisation kann auch durch übliche Initiatoren, wie z.B. Peroxyverbindungen, wie Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammonium- oder Alkalimetallperoxydiphosphat und organische Peroxide, wie z.B. Benzoylperoxid, organische Perester, wie Perisopivalat, zum Teil in Kombination mit Reduktionsmitteln, wie Natriumdisulfit, Hydrazin, Hydroxylamin und katalytische Mengen Beschleuniger, wie Eisen-, Kobalt-, Cer- und Vanadylsalze initiiert werden.

15

20 Als Emulgator kann ein anionischer Emulgator allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

Beispiele für anionische Emulgatoren sind die Alkalisalze von Schwefelsäurehalbestern von Alkylphenolen oder Alkoholen, ferner die Schwefelsäurehalbestern von oxethylierten Alkylphenolen oder oxethylierten Alkoholen, vorzugsweise die Alkalisalze des Schwefelsäurehalbesters eines mit 4 - 5 Mol Ethylenoxid pro Mol umgesetzten Nonylphenols, Alkyl- oder Arylsulfonats, Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylethoxylatsulfat und sekundäre Natriumalkansulfonate, deren Kohlenstoffkette 8 - 20 Kohlenstoffatome enthält. Die Menge des anionischen Emulgators beträgt 0,1 - 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, vorzugsweise 0,5 - 3,0 Gew.-%. Ferner kann zur Erhöhung der Stabilität der wässrigen Dispersionen zusätzlich ein nichtionischer Emulgator vom Typ eines ethoxylierten Alkylphenols oder Fettalkohols, z.B. ein

30

35

1

Additionsprodukt von 1 Mol Nonylphenol und 4 - 30 Mol  
Ethylenoxid in Mischung mit dem anionischen Emulgator  
eingesetzt werden.

5

Es ist bevorzugt, die Menge an eingesetztem ionischen Emul-  
gator so gering wie möglich zu halten.

10

Die Emulsionspolymerisation wird im allgemeinen bei Tempera-  
turen von 20 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 90°C durchge-  
führt.

15

Als Komponente (A) wird vorzugsweise ein Gemisch aus

(a1) 60 bis 99, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% eines ali-  
phatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acryl-  
säure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus  
solchen Estern

20

(a2) 0 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% eines minde-  
stens eine Carboxylgruppe im Molekül tragenden, mit  
(a1), (a3) und (a4) copolymerisierbaren, ethylenisch  
ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus  
solchen Monomeren

25

(a3) 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% eines minde-  
stens eine Hydroxylgruppe im Molekül tragenden, mit  
(a1), (a2) und (a4) copolymerisierbaren, ethylenisch  
ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus  
solchen Monomeren und

30

(a4) 0 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% eines weite-  
ren, mit (a1), (a2) und (a3) copolymerisierbaren,  
ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Ge-  
misches aus solchen Monomeren,

35

1

5 eingesetzt, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (a1), (a2), (a3) und (a4) stets 100 Gew.-% ergibt.

10 Als Komponente (a1) können z.B. eingesetzt werden: Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat oder Gemische aus diesen Monomeren.

15 Als Komponente (a2) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt.

20

Als Komponente (a3) können z.B. eingesetzt werden: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Komponente (a3) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 4 Kohlenstoffatome enthält, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat oder 4-Hydroxybutyl-

35

1

(meth)acrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu etwa 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül können auch eingesetzt werden.

5

Als Komponente (a4) können z.B. eingesetzt werden: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Acryl- und Methacrylamid und Acryl- und Methacrylnitril oder Gemische aus diesen Monomeren.

10

Es ist erfindungswesentlich, daß als Komponente (B) 0,5 bis 2,4, vorzugsweise 1,0 bis 2,0, besonders bevorzugt 1,5 Gew.-% Allylmethacrylat oder 1,5 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-% Ethylenglykoldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-% Butandioldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 10,0, vorzugsweise 3,0 bis 7,0, besonders bevorzugt 5,0 Gew.-% Hexandioldi(meth)acrylat oder 0,5 bis 6,0, vorzugsweise 1,0 bis 4,0, besonders bevorzugt 2,0 Gew.-% Divinylbenzol eingesetzt werden, wobei sich die Gew.-%-Angaben auf die gesamte Menge an eingesetzter Komponente (A) und eingesetzter Komponente (B) (Menge an eingesetzter Komponente (A) + Menge an eingesetzter Komponente (B) = 100 Gew.-%) beziehen.

15

20

25

Die erfindungsgemäß eingesetzten vernetzten Polymerteilchen müssen einen Durchmesser von 0,01 bis 10  $\mu$ m aufweisen.

30

Basislacke, die neben den oben beschriebenen vernetzten Polymerteilchen noch ein wasserverdünnbares Polyurethanharz enthalten, liefern Mehrschichtlackierungen mit

35

1

5 besonders gutem Effekt und sind bevorzugt. Die bevorzugten  
Basislacke enthalten als Polyurethanharze vorzugsweise was-  
serverdünnbare, Harnstoffgruppen enthaltende Polyurethanhar-  
ze mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis  
60.000, vorzugsweise 1.500 bis 50.000 (Bestimmung:  
10 gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard)  
und einer Säurezahl von 5 bis 70, vorzugsweise 10 bis 30.  
Derartige Polyurethanharze können durch Umsetzung von iso-  
cyanatgruppenhaltigen Präpolymeren mit organischen Poly-  
aminen und/oder Hydrazin hergestellt werden.

15 Die Herstellung des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren  
kann durch Reaktion von Polyalkoholen mit einer Hydroxylzahl  
von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 500, mit überschüssigen  
Polyisocyanaten bei Temperaturen bis zu 150°C, bevorzugt 50  
bis 130°C, in organischen Lösemitteln, die nicht mit Iso-  
cyanaten reagieren können, erfolgen. Das Äquivalenzverhält-  
20 nis von NCO zu OH-Gruppen liegt zwischen 1,5 und 1,0 zu 1,0,  
bevorzugt zwischen 1,4 und 1,2 zu 1. Die zur Herstellung des  
Präpolymeren eingesetzten Polyole können niedrigmolekular  
und/oder hochmolekular sein und sie können reaktionsträge  
anionische Gruppen enthalten.

25

Um die Härte des Polyurethans zu erhöhen, kann man niedrig-  
molekulare Polyole einsetzen. Sie haben ein Molekulargewicht  
von 60 bis zu etwa 400 und können aliphatische, alicyclische  
oder aromatische Gruppen enthalten. Es werden dabei Mengen  
30 bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt  
etwa 2 bis 20 Gew.-% eingesetzt. Vorteilhaft sind die nie-  
dermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen  
je Molekül, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylen-  
glykol, 1,2-Propandiol, 1,3 Propandiol, 1,4-Butandiol,

35

1

1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Rizinusöl oder hydriertes Rizinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen.

10

Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend linearen Polyols mit einer bevorzugten Hydroxylzahl von 30 bis 150 zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew.-% des gesamten Polyols können aus gesättigten und ungesättigten Polyestern und/oder Polyethern mit einer Molmasse  $\bar{M}_n$  von 400 bis 5000 bestehen. Als hochmolekulare Polyole sind geeignet aliphatische Polyetherdirole der allgemeinen Formel  $H-(-O-(-CHR-)_n-)_m-OH$  in der

15

R = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten versehener Alkylrest ist, wobei n = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und m = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50 ist. Beispiele sind lineare oder verzweigte Polyetherdirole, wie Poly-(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und/oder Poly(oxybutylen)glykole. Die ausgewählten Polyetherdirole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdirole sind Poly(oxypropylen)glykole im Molmassenbereich  $\bar{M}_n$  von 400 bis 3000.

20

25

Polyesterdirole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Dirole können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren

30

35

1

oder Diole sein.

5

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und andere Diole, wie Dimethylcyclohexan.

10

Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 30, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säure sind beispielsweise o-Phthalsäure, Iso-phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure,

15

Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder dimerisierte Fettsäuren.

20

Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen, beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigten Fettsäuren anwesend sein.

25

Erfindungsgemäß werden auch Polyesterdirole eingesetzt, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständigen Hydroxylgruppe und wiederkehrende Polyesteranteile der Formel  $-(CO-(CHR)_n-CH_2-O-)$  aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt nicht 12 pro Lactonring.

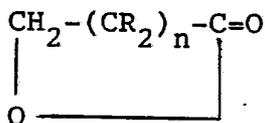
30

Beispiele hierfür sind Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden

35

1

5



in der n und R die bereits angegebene Bedeutung haben.  
 Für die Herstellung der Polyesterdiöle wird das unsubstituierte  $\epsilon$ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden.

Als höhermolekulare Diöle eignen sich auch Polylactamdiöle, die durch Reaktion von beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolactam mit niedermolekularen Diölen hergestellt werden.

Als typische multifunktionelle Isocyanate werden verwendet aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül. Bevorzugt werden die Isomeren oder Isomerengemische von organischen Diisocyanaten. Als aromatische Diisocyanate eignen sich Phenylendiisocyanat, Tolylendiisocyanat, Xylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat sowie die Hydrierungsprodukte der aromatischen Diisocyanate, wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Als Beispiele für aliphatische Di-

1

isocyanate werden Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate Isophorondiisocyanat und Dicyclohexyl-methandiisocyanat. Die zur Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt dadurch wird keine Gelbildung verursacht. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan.

Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat.

Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte vorgenommen werden. So wird eine so große Säurezahl eingebaut, daß das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu dispergieren ist. Hierzu dienen Verbindungen, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete, mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen, sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Gruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure und/oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt werden Carbonsäure- oder Carboxylatgruppen verwendet. Sie

35

1

sollen so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des Diisocyanats vorzugsweise mit den anderen gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen des Moleküls reagieren. Es werden dazu Alkansäuren mit zwei Substituenten am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkylolgruppe sein. Diese Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für solche Verbindungen sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Dihydroxyalkansäuren sind die  $\alpha,\alpha$ -Dimethylolalkansäuren, die durch die Strukturformel  $RC(CH_2OH)_2COOH$  gekennzeichnet sind, worin R=Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise  $\alpha,\delta$ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure.

Das Carboxylgruppen enthaltende Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen. 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 Menge an Dihydroxyalkansäuren im unneutralisierten Präpolymeren ergibt eine Säurezahl von wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 10. Die obere Grenze der Säurezahl liegt bei 70, vorzugsweise bei 40, bezogen auf den Feststoff.

35

1

5 Diese Dihydroxyalkansäure wird vor der Umsetzung mit Iso-  
cyanaten vorteilhafterweise mindestens teilweise mit einem  
tertiären Amin neutralisiert, um eine Reaktion mit den Iso-  
cyanaten zu vermeiden.

10 Die erfindungsgemäß verwendeten NCO-Präpolymere können durch  
gleichzeitige Umsetzung des Polyols oder Polyolgemisches mit  
einem Diisocyanat-Überschuß hergestellt werden. Andererseits  
kann die Umsetzung auch in vorgeschriebener Reihenfolge stu-  
fenweise vorgenommen werden.

15 Beispiele sind in den DE 26 24 442 und DE 32 10 051  
beschrieben. Die Reaktionstemperatur beträgt bis zu 150°C,  
wobei eine Temperatur im Bereich von 50 bis 130°C  
bevorzugt wird. Die Umsetzung wird fortgesetzt, bis  
praktisch alle Hydroxylfunktionen umgesetzt sind.

20 Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Iso-  
cyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO, bezogen  
auf Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%,  
vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-%.  
Die Umsetzung kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Kataly-  
sators, wie Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen  
25 durchgeführt werden. Um die Reaktionsteilnehmer in flüssigem  
Zustand zu halten und eine bessere Temperaturkontrolle wäh-  
rend der Reaktion zu ermöglichen, ist der Zusatz von orga-  
nischen Lösemitteln, die keinen aktiven Wasserstoff nach Ze-  
rewitinoff enthalten, möglich. Verwendbare Lösemittel sind  
beispielsweise Dimethylformamid, Ester, Ether, wie Diethy-  
30 lenglykol-dimethylether, Ketoester, Ketone, wie Methyl-ethyl-  
keton und Aceton, mit Methoxygruppen substituierte Ketone,  
wie Methoxy-hexanon, Glykoletherester, chlorierte Kohlen-  
wasserstoffe, aliphatische und alicyclische Kohlenwasser-  
stoffpyrrolidone, wie N-Methylpyrrolidon, hydrierte Furane,  
35 aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Gemische. Die Menge  
an Lösemittel kann in weiten Grenzen variieren und sollte

1

zur Bildung einer Präpolymer-Lösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Meistens genügen 0,01 bis 15 Gew.-% Lösemittel, vorzugsweise 0,02 bis 8 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper. Sieden die gegebenenfalls nicht wasserlöslichen Lösemittel niedriger als das Wasser, so können sie nach der Herstellung der harnstoffgruppenhaltigen Polyurethan-Dispersion durch Vakuumdestillation oder Dünnschichtverdampfung schonend abdestilliert werden. Höhersiedende Lösemittel sollten wasserlöslich sein und verbleiben in der wäßrigen Polyurethan-Dispersion, um das Zusammenfließen der Polymer-Teilchen während der Filmbildung zu erleichtern. Besonders bevorzugt sind als Lösemittel N-Methylpyrrolidon, gegebenenfalls im Gemisch mit Ketonen, wie Methylethylketon.

15

Die anionischen Gruppen des NCO-Präpolymeren werden mit einem tertiären Amin mindestens teilweise neutralisiert. Die dadurch geschaffene Zunahme der Dispergierbarkeit in Wasser reicht für eine unendliche Verdünnbarkeit aus. Sie reicht auch aus, um das neutralisierte harnstoffgruppenhaltige Polyurethan beständig zu dispergieren. Geeignete tertiäre Amine sind beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin,

20

N-Methylmorpholin. Das NCO-Präpolymer wird nach der Neutralisation mit Wasser verdünnt und ergibt dann eine feinteilige Dispersion. Kurz danach werden die noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit Di- und/oder Polyaminen mit primären und/oder sekundären Aminogruppen als Kettenverlängerer umgesetzt. Diese Reaktion führt zu einer weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts. Die Konkurrenzreaktion zwischen Amin und Wasser mit dem Isocyanat muß, um optimale Eigenschaften zu erhalten, gut abgestimmt (Zeit, Temperatur, Konzentration) und für eine reproduzierbare Produktion gut überwacht werden. Als Kettenverlängerer werden wasserlösliche Verbindungen bevorzugt, weil sie die Dispergierbarkeit des polymeren Endproduktes in Was-

25

30

35

1

ser erhöhen. Bevorzugt werden Hydrazin und organische Di-  
amine, weil sie in der Regel die höchste Molmasse aufbauen,  
5 ohne das Harz zu gelieren. Voraussetzung hierfür ist jed-  
och, daß das Verhältnis der Aminogruppen zu den Isocyanat-  
gruppen zweckentsprechend gewählt wird. Die Menge des Ket-  
tenverlängerers wird von seiner Funktionalität, vom NCO-Ge-  
halt des Präpolymeren und von der Dauer der Reaktion be-  
10 stimmt. Das Verhältnis der aktiven Wasserstoffatome im Ket-  
tenverlängerer zu den NCO-Gruppen im Präpolymeren sollte in  
der Regel geringer als 2 : 1 und vorzugsweise im Bereich von  
1,0 : 1 bis 1,75 : 1 liegen. Die Anwesenheit von über-  
schüssigem aktiven Wasserstoff, insbesondere in Form von  
15 primären Aminogruppen, kann zu Polymeren mit unerwünscht  
niedriger Molmasse führen.

Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit 1 bis  
40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlen-  
stoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit  
20 Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben.  
Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter ali-  
phatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur  
und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind  
zu nennen Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin,  
25 Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendi-  
amin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Iso-  
phorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethyl-  
ethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Alkyl- oder Cycloalkyl-  
diamine, wie Propylendiamin und 1-Amino-3-amino-  
30 methyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

Die Kettenverlängerung kann wenigstens teilweise mit einem  
Polyamin erfolgen, das mindestens drei Aminogruppen mit einem  
reaktionsfähigen Wasserstoff aufweist. Dieser Polyamin-Typ  
kann in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß nach der  
35 Verlängerung des Polymers nicht umgesetzte Aminstickstoff-  
atome mit 1 oder 2 reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vor-

1

liegen. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethyltetraamin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Bevorzugte Polyamine sind die Alkyl- oder Cycloalkyltri-amine, wie Diethylentriamin. Um ein Gelieren bei der Kettenverlängerung zu verhindern, können auch kleine Anteil von Monoaminen, wie Ethylhexylamin zugesetzt werden.

5

10

Die erfindungsgemäß einzusetzenden wasserverdünnbaren Polyurethanharze und deren Herstellung werden auch in der EP-A-89 497 und US-PS-4,719,132 beschrieben.

15

Die bevorzugten Basislacke enthalten ein Gemisch aus 90 bis 40 Gew.-% der oben beschriebenen vernetzten Polymermikroteilchen und 10 bis 60 Gew.-% des oben beschriebenen wasserverdünnbaren, harnstoffgruppenhaltigen Polyurethanharzes, wobei sich die Mengenanteile jeweils auf den Festkörperanteil beziehen und ihre Summe stets 100 Gew.-% beträgt.

20

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Basislacke enthalten vorteilhafterweise noch weitere wasserverdünnbare Kunstharze, wie z.B. Aminoplastharze, Polyester und Polyether, die im allgemeinen als Anreibeharze für die Pigmente dienen.

25

30

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Basislacke enthalten vorzugsweise 5 bis 20, besonders bevorzugt 10 bis 16 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Basislacke eines wasserverdünnbaren Aminoplastharzes, vorzugsweise Melaminharzes und 5 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%, eines wasserverdünnbaren Polyethers (z.B. Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 900).

35

Als Pigmente können die erfindungsgemäßen Basislacke farbbgebende Pigmente auf anorganischer Basis, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Ruß usw., farbbgebende Pigmente auf orga-

1

nischer Basis sowie übliche Metallpigmente (z.B. handelsübliche Aluminiumbronzen, Edelstahlbronzen...) und  
5 nicht-metallische Effektpigmente (z.B. Perlglanz bzw. Interferenzpigmente) enthalten. Die erfindungsgemäßen Basislacke enthalten vorzugsweise Metallpigmente und/oder Effektpigmente. Die Pigmentierungshöhe liegt in üblichen Bereichen.

10

Weiterhin können den erfindungsgemäßen Basislacken übliche rheologische anorganische oder organische Additive zugesetzt werden. So wirken als Verdicker beispielsweise wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methyl- cellulose oder Carboxymethylcellulose sowie  
15 synthetische Polymerere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)- acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate  
20 oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate. Besonders bevorzugt werden carboxylgruppenhaltige Polyacrylat-Copolymere mit einer Säurezahl von 60 bis 780, bevorzugt 200 bis 500.

25

Die erfindungsgemäßen Basislacke weisen im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 50 Gew.-% auf. der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck der Basislacke. Für Metalliclacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 17 bis 25 Gew.-%. Für unifarbige Lacke liegt er höher, beispielsweise bei 30 bis 45 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Basislacke können zusätzlich übliche organische Lösemittel  
30 enthalten. Deren Anteil wird möglichst gering gehalten. Er liegt beispielsweise unter 15 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Basislacke werden im allgemeinen auf einen pH-Wert zwischen  
35 6,5 und 9,0 eingestellt. Der pH-Wert kann mit üblichen Aminen, wie z. B. Ammoniak, Triethylamin, Dimethylaminoethanol und N-Methylmorpholin eingestellt werden.

1

5 Mit der Bereitstellung der erfindungsgemäßen Basislacke wird die eingangs erläuterte Aufgabenstellung gelöst.

Mit den erfindungsgemäßen Basislacken können auch ohne Überlackierung mit einem transparenten Decklack qualitativ hochwertige Lackierungen hergestellt werden.

10 Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Lacke können auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden. Dabei können im wesentlichen alle bekannten Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Tauchen usw. zur Anwendung kommen.

15 In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

#### A. Herstellung von vernetzten Polymermikroteilchen

20 In einem zylindrischen Glasdoppelwandgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und Zulaufgefäßen werden 57,01 Gew.-Teile deionisiertes Wasser und 0,08 Gew.-Teile einer 30 %igen wäßrigen Lösung eines Emulgators (Ammoniumsalz des Penta (ethylenoxid)nonylphenylethersulfats, Fenopon<sup>®</sup> EP 110 der GAF Corp.) vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Anschließend werden

25 10,94 Gew.-Teile Methylmethacrylat, 2,74 Gew.-Teile Styrol, 0,82 Gew.-Teile Methacrylsäure, 0,39 Gew.-Teile der oben angegebenen Emulgatorlösung, die in Tabelle 1 angegebene Menge an Komponente (B) und die in Tabelle 1 angegebene Menge an

30 n-Butylacrylat gut durchmischt. 10 Gew.-% der so erhaltenen Mischung werden zur Vorlage gegeben. In den verbleibenden 90 Gew.-% der Mischung werden 1,37 Gew.-Teile Hydroxypropylmethacrylat gegeben. Die Vorlage wird auf 70°C aufgeheizt und mit 0,77 Gew.-Teilen einer 1,07 %igen wäßrigen

35 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung und mit 0,75 Gew.-Teilen einer 1,23 %igen wäßrigen Ascorbinsäurelösung versetzt. Es setzt eine exo-

1

therme Reaktion ein. Nach 20 Minuten wird die Hydroxypropyl-  
methacrylat enthaltende Monomermischung zusammen mit  
5 6,90 Gew.-Teilen einer 1,07 %igen wäßrigen  $H_2O_2$ -Lösung  
und 6,74 Gew.-Teilen einer 1,23 %igen wäßrigen Ascorbinsäu-  
relösung in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die  
Zugabe nach 4 Stunden beendet ist. Während der Zugabe wird  
10 die Reaktionstemperatur auf 70°C gehalten. Nach Abschluß der  
Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei 70°C ge-  
halten. Nach Abkühlen wird eventuell entstandenes Koagulat  
durch Filtration abgetrennt.

15

20

25

30

35

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

Tabelle 1

Komponente (B)	Allylmethacrylat	Ethylenglykol- dimethacrylat	Butandiol- dimethacrylat	Hexandiol- dimethacrylat	Divinylbenzol
Gewichtsteile	0,41	1,09	1,10	1,37	0,55
Gew.-%, bezogen auf (A) + (B)	1,5	4,0	4,0	5,0	2,0
Gewichtsteile n-Butylacrylat	11,08	10,40	10,39	10,12	10,94
Beispiel Nr.	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5

1

B. Herstellung von wasser verdünnbaren Polyurethanharzen

5

Polyurethanharzdispersion 1

570 g eines handelsüblichen aus Caprolacton und Ethylenglykol hergestellten Polyesters mit einer Hydroxylzahl von 196 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 524 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugegeben und bei 90°C so lange gerührt, bis der Isocyanatgehalt 7,52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C wird eine Lösung von 67 g Dimethylolpropionsäure und 50 g Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren in 1840 g kaltes deionisiertes Wasser gegeben. Zu der erhaltenen Dispersion werden unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten 86 g einer 15 %-igen Hydrazinlösung zugegeben. Die resultierende, sehr feinteilige Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 35 % und eine Auslaufzeit von 27 Sekunden im DIN-Becher 4.

20

Polyurethanharzdispersion 2

25

830 g eines Polyesters aus Neopentylglykol, Hexandiol-1,6 und Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 135 und einer Säurezahl unter 3 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 524 g 4,4-Dicyclohexylmethandiisocyanat zugegeben und bei 90°C gerührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen 6,18 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlung auf 60°C wird eine Lösung von 67 g Dimethylolpropionsäure und 50 g Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C gerührt.

30

35

Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren in 2400 g kaltes deionisiertes Wasser gegeben. Man erhält eine fein-

1

teilige Dispersion. Zu dieser Dispersion werden unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten 80 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung von Ethylendiamin zugegeben. Die resultierende, sehr feinteilige Dispersion hat einen Festkörpergehalt von 35 % und eine Auslaufzeit von 23 Sekunden im DIN--Becher 4.

5

10

### C. Herstellung von Basislacken

17,0 g Butylglykol, 3,5 g eines handelsüblichen Melamin-Formaldehydharzes (Cymel<sup>®</sup> 301), 2,9 g Polypropylenglykol (mittleres Molekulargewicht = 400) und 7,0 g einer Aluminiumbronze gemäß DE-OS-36 36 183 (Aluminiumgehalt: 60 Gew.-%) werden mit einem Schnellrührer 15 Minuten bei 300-500 U/min gerührt. Es wird eine Mischung 1 erhalten.

15

20

41 g einer gemäß A. hergestellten Polymermikroteilchendisersion werden mit 11,0 g einer Polyurethanharzdispersion gemäß B. gemischt. Die Mischung wird mit einer 5 %igen wäßrigen Dimethylethanolaminlösung auf einen pH-Wert von 7,7 eingestellt und mit 17,6 g einer 3,5 %igen Lösung eines handelsüblichen Polyacrylsäureverdickers (Viscalex<sup>®</sup> HV 30 der Allied Colloids, pH-Wert: 8,0) versetzt. Es wird die Mischung 2 erhalten.

25

30

Zur Herstellung der Basislacke werden die Mischungen 1 und 2 30 Minuten bei 800-1000 U/min gemischt und danach mit einer 5 %igen wäßrigen Dimethylethanolaminlösung auf einen pH-Wert von 7,7 eingestellt. Anschließend wird die Viskosität durch Zugabe von deionisiertem Wasser auf eine Auslaufzeit von 25 sec. im DIN 4-Becher eingestellt.

35

1

5 Die Basislacke werden nach gut bekannten Methoden auf mit  
einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem han-  
delsüblichen Füller beschichtete phosphatierte Stahlbleche  
(Bonder 132) gespritzt, nach einer Ablüftzeit von 10 Minuten  
mit einem handelsüblichen Klarlack überlackiert und 20 Minu-  
10 ten bei 140°C eingebrannt. Ein Teil der lackierten Bleche  
wird nochmals mit den Basislacken beschichtet und mit einem  
handelsüblichen Klarlack überlackiert. Die so erhaltenen  
Lackierungen werden 40 Minuten bei 80°C eingebrannt.

15 An den erhaltenen Lackierungen wurden Glanzmessungen und  
Gitterschnittprüfungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in  
Tabelle 2 zusammengefaßt.

20

25

30

35

35  
30  
25  
20  
15  
10  
5  
1

Tabelle 2

Basislack, enthaltend Polymermikroteilchendispersion gemäß	DOI nach Belastung (1)		Gitterschnitt (2)	
	(I)	(II)	(I)	(II)
Beispiel 1	85	83	1	1
Beispiel 2	85	85	1	1
Beispiel 3	88	86	1	1
Beispiel 4	82	80	1	1
Beispiel 5	87	84	1	1
Vergleichsbeispiel	21	3	3	3

(1) 240 h bei 40°C KK (nach DIN 50 017)

(2) Prüfung nach DIN 53 151 inclusive Tesaabriß-Test

(I) Bei 140°C eingebrannte Lackierung: (II) Bei 80°C eingebrannte Lackierung

1

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

10

(1) ein pigmentierter wäßriger Basislack, der durch Emulsionspolymerisation von

15

(A) ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe pro Molekül enthalten oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und

(B) einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen im Molekül enthält

20

erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

25

(2) aus der in Stufe (1) aufgebrachten Zusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

30

(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,

35

dadurch gekennzeichnet, daß die im Basislack enthaltenen vernetzten Polymermikroteilchen erhältlich sind, indem als Komponente (B) 0,5 bis 2,4, vorzugsweise 1,0 bis 2,0, besonders bevorzugt 1,5 Gew.-% Allylmethacrylat oder 1,5 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt

1

5

10

4,0 Gew.-% Ethylenglykoldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-% Butandioldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 10,0, vorzugsweise 3,0 bis 7,0, besonders bevorzugt 5,0 Gew.-% Hexandioldi(meth)acrylat oder 0,5 bis 6,0, vorzugsweise 1,0 bis 4,0, besonders bevorzugt 2,0 Gew.-% Divinylbenzol eingesetzt werden, wobei sich die Gew.-%-Angaben auf die gesamte Menge an eingesetzter Komponente (A) und eingesetzter Komponente (B) (Menge an eingesetzter Komponente (A) + Menge an eingesetzter Komponente (B) = 100 Gew.-%) beziehen.

15

2. Wasserverdünnbarer Lack, der durch Emulsionspolymerisation von

20

(A) ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe im Molekül enthalten, oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und

25

erhältliche vernetzte Polymermikroteilchen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Polymermikroteilchen erhältlich sind, indem als Komponente (B) 0,5 bis 2,4, vorzugsweise 1,0 bis 2,0, besonders bevorzugt 1,5 Gew.-% Allylmethacrylat oder 1,5 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-% Ethylenglykoldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-% Butandioldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 10,0, vorzugsweise 3,0 bis 7,0, besonders bevorzugt 5,0 Gew.-% Hexandioldi(meth)acrylat oder 0,5 bis 6,0, vorzugsweise 1,0 bis 4,0, besonders bevorzugt 2,0 Gew.-% Divinylbenzol eingesetzt werden, wobei sich die Gew.-%-Angaben auf die gesamte

35

1

Menge an eingesetzter Komponente (A) und eingesetzter  
Komponente (B) (Menge an eingesetzter Komponente (A) +  
5 Menge an eingesetzter Komponente (B) = 100 Gew.-%) be-  
ziehen.

3. Verfahren oder Lack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß die Emulsionspolymerisation von (A) und  
10 (B) durch ein Redox Initiatorsystem, bestehend aus  
 $H_2O_2$  und einem nicht ionischen wasserlöslichen Reduk-  
tionsmittel initiiert wird.

4. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, da-  
15 durch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) ein Gemisch  
aus

(a1) 60 bis 99, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% eines ali-  
phatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acryl-  
20 säure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus  
solchen Estern

(a2) 0 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% eines minde-  
stens eine Carboxylgruppe im Molekül tragenden, mit  
25 (a1), (a3) und (a4) copolymerisierbaren, ethylenisch  
ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus  
solchen Monomeren

(a3) 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% eines minde-  
stens eine Hydroxylgruppe im Molekül tragenden, mit  
30 (a1), (a2) und (a4) copolymerisierbaren, ethylenisch  
ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus  
solchen Monomeren und

35

1

5 (a4) 0 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% eines weiteren, mit (a1), (a2) und (a3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

10 eingesetzt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (a1), (a2), (a3) und (a4) stets 100 Gew.-% ergibt.

15 5. Verfahren oder Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack bzw. Lack neben den vernetzten Polymermikroteilchen noch eine wäßrige Dispersion eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes enthält.

20 6. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polymermikroteilchen, bei dem

(A) ethylenisch ungesättigte Monomere, die eine ethylenisch ungesättigte Gruppe pro Molekül enthalten, zusammen mit

25 (B) einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen im Molekül enthält,

einer Emulsionspolymerisation unterworfen werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) 0,5 bis 2,4, vorzugsweise 1,0 bis 2,0, besonders bevorzugt 1,5 Gew.-% Allylmethacrylat oder 1,5 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 30 5,0, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-% Ethylenglykoldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-% Butandioldi(meth)acrylat oder 1,5 bis 10,0, vorzugsweise 3,0 bis 7,0, besonders 35 bevorzugt 5,0 Gew.-% Hexandioldi(meth)acrylat oder 0,5

1

bis 6,0, vorzugsweise 1,0 bis 4,0, besonders bevorzugt 2,0 Gew.-% Divinylbenzol eingesetzt werden, wobei sich die Gew.-%-Angaben auf die gesamte Menge an eingesetzter Komponente (A) und eingesetzter Komponente (B) (Menge an eingesetzter Komponente (A) + Menge an eingesetzter Komponente (B) = 100 Gew.-%) beziehen.

5

10

7. Vernetzte Polymermikroteilchen, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6 erhältlich sind.

15

8. Verfahren oder Polymermikroteilchen nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) ein Gemisch aus

20

(a1) 60 bis 99, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Estern

25

(a2) 0 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe im Molekül tragenden, mit (a1), (a3) und (a4) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

30

(a3) 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% eines mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül tragenden, mit (a1), (a2) und (a4) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und

35

1

5 (a4) 0 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% eines weite-  
ren, mit (a1), (a2) und (a3) copolymerisierbaren,  
ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Ge-  
misches aus solchen Monomeren,

10 eingesetzt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile von  
(a1), (a2), (a3) und (a4) stets 100 Gew.-% ergibt.

15

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/01435

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> B05D 7/26, C09D 5/02, C08F 220/18		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>5</sup>	B05D; C08F; C09D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	EP, B1, 0038127 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 21 October 1981 see column 2, line 13 - column 6, line 10, claim 1 --	2,6,7
X	EP, A2, 0089741 (GLASURIT AMERICA, INC.) 28 September 1983 see page 11, line 5 - page 13, line 15 --	6,7
X	EP, A2, 0248612 (CROWN DECORATIVE PRODUCTS LTD) 9 December 1987 see abstract; example, page 4  -----	6,7
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
15 February 1990 (15.02.90)	06 March 1990 (06.03.90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

PCT/EP 89/01435

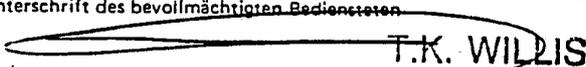
SA 32541

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 08/11/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-B1- 0038127	21/10/81	GB-A-B- 2073609	21/10/81
		JP-A- 56157358	04/12/81
		AU-D- 69085/81	22/10/81
		US-A- 4403003	06/09/83
		AU-A- 536340	03/05/84
		AT-E- 9877	15/11/84
		CA-A- 1187235	14/05/85
		US-A- 4539363	03/09/85
EP-A2- 0089741	28/09/83	US-A- 4477536	16/10/84
		US-A- 4598111	01/07/86
		DE-A- 3378722	26/01/89
EP-A2- 0248612	09/12/87	GB-A- 2191206	09/12/87
		US-A- 4764554	16/08/88

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 89/01435

<b>I. KLASSIFIKATION 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 IPC5 B 05 D 7/26, C 09 D 5/02, C 08 F 220/18		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
IPC 5	B 05 D; C 08 F; C 09 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	EP, B1, 0038127 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 21 Oktober 1981, siehe Spalte 2, Zeile 13 - Spalte 6, Zeile 10, Anspruch 1  --	2,6,7
X	EP, A2, 0089741 (GLASURIT AMERICA, INC.) 28 September 1983, siehe Seite 11, Zeile 5 - Seite 13, Zeile 15  --	6,7
X	EP, A2, 0248612 (CROWN DECORATIVE PRODUCTS LTD) 9 Dezember 1987, siehe Zusammenfassung; Beispiel, Seite 4  --  -----	6,7
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Februar 1990		06.03.90
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 T.K. WILLIS

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

PCT/EP 89/01435

SA 32541

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 08/11/89

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-B1- 0038127	21/10/81	GB-A-B- 2073609	21/10/81
		JP-A- 56157358	04/12/81
		AU-D- 69085/81	22/10/81
		US-A- 4403003	06/09/83
		AU-A- 536340	03/05/84
		AT-E- 9877	15/11/84
		CA-A- 1187235	14/05/85
		US-A- 4539363	03/09/85
EP-A2- 0089741	28/09/83	US-A- 4477536	16/10/84
		US-A- 4598111	01/07/86
		DE-A- 3378722	26/01/89
EP-A2- 0248612	09/12/87	GB-A- 2191206	09/12/87
		US-A- 4764554	16/08/88

EPO FORM P0473