



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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>C08F 2/06, 265/00</b> <b>C09D 151/00, B05D 7/26</b> <b>// (C08F 265/00, 220/12, 220/20)</b> <b>(C09D 151/00, 161/20)</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/14711</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 3. Oktober 1991 (03.10.91)		
<table border="0" style="width: 100%;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/00480 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 14. März 1991 (14.03.91)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 09 932.6      28. März 1990 (28.03.90)      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> SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 6, D-4407 Emsdetten (DE). DANGSCHAT, Manfred [DE/DE]; Weitkamp 36, D-4406 Drensteinfurt 3 (DE). REIMANN, Manfred [DE/DE]; Heimstättenweg 12b, D-4406 Drensteinfurt (DE). WESTERMANN, Carlos [DE/DE]; Von-Holte-Strasse 107, D-4400 Münster (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><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), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></td></tr></table>			<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/00480 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 14. März 1991 (14.03.91)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 09 932.6      28. März 1990 (28.03.90)      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> SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 6, D-4407 Emsdetten (DE). DANGSCHAT, Manfred [DE/DE]; Weitkamp 36, D-4406 Drensteinfurt 3 (DE). REIMANN, Manfred [DE/DE]; Heimstättenweg 12b, D-4406 Drensteinfurt (DE). WESTERMANN, Carlos [DE/DE]; Von-Holte-Strasse 107, D-4400 Münster (DE).	<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), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/00480 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 14. März 1991 (14.03.91)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 09 932.6      28. März 1990 (28.03.90)      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> SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 6, D-4407 Emsdetten (DE). DANGSCHAT, Manfred [DE/DE]; Weitkamp 36, D-4406 Drensteinfurt 3 (DE). REIMANN, Manfred [DE/DE]; Heimstättenweg 12b, D-4406 Drensteinfurt (DE). WESTERMANN, Carlos [DE/DE]; Von-Holte-Strasse 107, D-4400 Münster (DE).	<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), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING A MULTI-LAYER COATING  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MEHRSCICHTIGEN ÜBERZUGES  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a process for producing a multi-layer coating in which use is made of a transparent aqueous covering composition containing polyacrylate resin as a binder. The polyacrylate resin is obtained by successively or alternately in partial quantities adding to an organic solvent a mixture of a carboxyl group-containing ethylenically unsaturated monomer (a1) and a carboxyl group-free monomer (a2) and a mixture (b) of carboxyl group-free (meth)acrylic acid esters, hydroxyl group-containing ethylenically unsaturated monomers and possibly other ethylenically unsaturated monomers and polymerising them in the presence of a radical-forming initiator and, after completed polymerisation, neutralising the polyacrylate resin obtained and dispersing it in water. The nature and quantities of (a1), (a2) and (b) are selected so that the polyacrylate resin has a hydroxyl number from 40 to 200, an acid number from 20 to 100 and a glass transition temperature (T <sub>G</sub> ) of -40 to +60 °C.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzuges bei dem eine wässrige transparente Deckbeschichtungszusammensetzung eingesetzt wird, die ein Polyacrylatharz als Bindemittel enthält. Das Polyacrylatharz ist erhältlich, indem ein Gemisch aus einem carboxylgruppenhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomer (a1) und einem carboxylgruppenfreien Monomer (a2) und ein Gemisch (b) aus carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureestern, hydroxylgruppenhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren nacheinander oder in Teilmengen alternierend zu einem organischen Lösemittel gegeben werden und in Gegenwart eines Radikale bildenden Initiators polymerisiert werden und nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Polyacrylatharz neutralisiert und in Wasser diepergiert wird. (a1), (a2) und (b) werden in Art und Menge so ausgewählt, daß das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 40 bis 200, eine Säurezahl von 20 bis 100 und eine Glasübergangstemperatur (T <sub>G</sub> ) von -40 °C bis +60 °C aufweist.				

# **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	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
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		

1

5

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MEHRSCHTIGEN UEBERZUGES.

10

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
eines mehrschichtigen schützenden und/oder dekorati-  
ven Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei dem

20 (1) eine pigmentierte Basisbeschichtungszusammen-  
setzung auf die Substratoberfläche aufgebracht  
wird

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammen-  
setzung ein Polymerfilm gebildet wird

25 (3) auf die so erhaltene Basisschicht eine ein was-  
serverdünnbares Polyacrylatharz als Bindemittel  
und ein Aminoplastharz als Vernetzungsmittel ent-  
haltende transparente wäßrige Deckbeschichtungs-  
zusammensetzung aufgebracht wird und anschließend

30

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

35

1 Die Erfindung betrifft auch wäßrige Beschichtungszusammensetzungen, wasserverdünnbare Polyacrylatharze und ein Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Polyacrylatharzen.

5

Das Verfahren gemäß Oberbegriff des Patentanspruchs 1 ist bekannt. Es wird insbesondere zur Herstellung von Automobil-Metalleffektlackierungen eingesetzt (vgl. z.B. US-PS-3,639,147, DE-A-33 33 072 und EP-A-38127).

10

Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist es wünschenswert, in Stufe (3) des oben beschriebenen sogenannten "base coat-clear coat"-Verfahrens wäßrige Deckbeschichtungszusammensetzungen einzusetzen.

15

Die Deckbeschichtungszusammensetzungen müssen mit Hilfe von automatischen Lackieranlagen durch Spritzen applizierbar sein. Dazu müssen sie bei Spritzviskosität einen so hohen Feststoffgehalt aufweisen, daß mit ein bis zwei Spritzgängen (Kreuzgängen) Lackfilme mit ausreichender Schichtdicke erhalten werden, und sie müssen eingebrannte Lackfilme liefern, die ein gutes Aussehen (guter Verlauf, hoher Glanz, guter Decklackstand...) zeigen.

25

Die in Beispiel 2 der EP-A-38127 offenbarte wäßrige Deckbeschichtungszusammensetzung erfüllt nicht alle obengenannten Forderungen.

30 Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht in der Bereitstellung von wäßrigen Deckbeschichtungszusammensetzungen, die die obengenannten Forderungen erfüllen.

35

1 Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Deckbe-  
schichtungszusammensetzungen erfüllt, die ein wasser-  
verdünnbare Polyacrylatharz als Bindemittel enthal-  
ten, das erhältlich ist, indem

5

(I)

(a1) mehr als 25 bis weniger als 60, vorzugsweise  
33 bis 50 Gew.-% eines mindestens eine Carb-  
10 oxylgruppe pro Molekül tragenden, mit (b1),  
(b2), (b3) und (a2) copolymerisierbaren ethy-  
lenisch ungesättigten Monomeren oder eines Ge-  
misches aus solchen Monomeren zusammen mit

15 (a2) 40 - 75 Gew.-% eines carboxylgruppenfreien,  
mit (b1), (b2), (b3) und (a1) copolymerisier-  
baren ethylenisch ungesättigten Monomers oder  
eines Gemisches aus solchen Monomeren und

20 ein Gemisch (b), bestehend aus

(b1) einem mit (b2), (b3), (a1) und (a2) copolyme-  
risierbaren, im wesentlichen carboxylgruppen-  
freien (Meth)acrylsäureester oder einem Ge-  
25 misch aus solchen (Meth)acrylsäureestern und

(b2) einem mit (b1), (b3), (a1) und (a2) copolyme-  
risierbaren, ethylenisch ungesättigten Monome-  
ren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro  
30 Molekül trägt und im wesentlichen carboxyl-  
gruppenfrei ist oder einem Gemisch aus solchen  
Monomeren und gegebenenfalls

35

1 (b3) einem mit (b1), (b2), (a1) und (a2) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, von (b1) und (b2) verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren

nacheinander oder in Teilmengen alternierend zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben werden und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert werden und

(II) nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (a1) und (a2) stets 100 Gew.-% ergibt und (b1), (b2), (b3), (a1) und (a2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 40 bis 200, vorzugsweise 60 bis 140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von -40 °C bis +60 °C, vorzugsweise -20 °C bis +40 °C, aufweist.

Die in Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens aufzubringenden pigmentierten Basisbeschichtungszusammensetzungen sind gut bekannt (vgl. z.B. US-PS-3,639,147, EP-A-38127, DE-A-33 33 072 und EP-A-279 813). In Stufe (1) werden vorzugsweise Metallpigmente enthaltende, insbesondere Aluminiumpigmente enthaltende Basisbeschichtungszusammensetzungen eingesetzt. Auf diese Weise werden Metalleffektlackierungen erhalten.

1 Bevor die Herstellung der erfindungsgemäß einzu-  
setzenden Polyacrylatharze näher beschrieben wird,  
werden zwei Begriffsklärungen vorausgeschickt:

- 5 1) Als Abkürzung für "Methacrylsäure- oder Acrylsäure-" wird an manchen Stellen "(Meth)acrylsäure-" verwendet.
- 10 2) Die Formulierung "im wesentlichen carboxylgruppenfrei" soll ausdrücken, daß die Komponenten (b1), (b2) und (b3) einen geringen Carboxylgruppengehalt (höchstens aber soviel, daß ein aus den Komponenten (b1), (b2) und (b3) hergestelltes Polyacrylatharz eine Säurezahl von höchstens 10
- 15 hat) aufweisen können. Es ist aber bevorzugt, daß der Carboxylgruppengehalt der Komponenten (b1), (b2) und (b3) so niedrig wie möglich gehalten wird. Besonders bevorzugt werden carboxylgruppenfreie (b1), (b2) und (b3) Komponenten eingesetzt.

20 Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyacrylatharze kann als Komponente (a1) jedes mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragende, mit (a2), (b1), (b2) und (b3) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (a1) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im

30 Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt. Als Komponente (a1) können z.B. auch Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxiethylester und Phtalsäuremono(meth)acryloyloxiethylester eingesetzt werden.

35

1 Als Komponente (a2) kann jedes mit (b1), (b2), (b3)  
und (a1) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte  
Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren einge-  
setzt werden. Als Komponente (a2) können alle bei der  
5 Beschreibung der Komponenten (b1), (b2) und (b3) auf-  
gezählten Monomere eingesetzt werden.

Als Komponente (b1) kann jeder mit (b2), (b3), (a1)  
und (a2) copolymerisierbare, im wesentlichen carb-  
10 oxylgruppenfreie Ester der (Meth)acrylsäure oder ein  
Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt  
werden. Als Beispiele werden Alkylacrylate und Alkyl-  
methacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Al-  
kylrest , wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-,  
15 Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und  
-methacrylat genannt. Bevorzugt werden Gemische aus  
Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten als (b1)  
Komponente eingesetzt, die mindestens 25 Gew.-%  
n-Butyl- oder t-Butylacrylat und/oder n-Butyl- oder  
20 t-Butylmethacrylat enthalten.

Als Komponente (b2) können alle mit (b1), (b3), (a1)  
und (a2) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättig-  
ten Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro  
25 Molekül tragen und im wesentlichen carboxylgruppen-  
frei sind oder ein Gemisch aus solchen Monomeren ein-  
gesetzt werden. Als Beispiele werden Hydroxyalkyl-  
ester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer ande-  
ren  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure ge-  
30 nannt. Diese Ester können sich von einem Alkylengly-  
kol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder  
sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alky-  
lenoxid erhalten werden. Als Komponente (b2) werden  
vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und  
35 Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis  
zu 4 Kohlenstoffatome enthält, Umsetzungsprodukte aus

- 1 cyklischen Estern, wie z.B.  $\Sigma$ -Caprolacton und diesen  
Hydroxyalkylestern oder Mischungen aus diesen Hydro-  
xyalkylestern bzw.  $\Sigma$ -caprolactonmodifizierten Hydro-  
5 xyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige  
Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hy-  
droxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydro-  
xypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat,  
2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und  
4-Hydroxybutylmethacrylat genannt. Entsprechende  
10 Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie z.B. Eth-  
acrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis  
zu etwa 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül, können auch  
eingesetzt werden.
- 15 Als Komponente (b3) können alle mit (b1), (b2), (a1)  
und (a2) copolymerisierbaren, im wesentlichen carb-  
oxylgruppenfreien, von (b1) und (b2) verschiedenen  
ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus  
solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente  
20 (b3) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlen-  
wasserstoffe, wie Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrol und Vinyl-  
toluol eingesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze  
25 können hergestellt werden, indem mehr als 25 bis we-  
niger als 60, vorzugsweise 33 bis 50 Gew.-% der Kom-  
ponente (a1) zusammen mit 40 - 75 Gew.-% der Kompo-  
nente (a2) zu einem organischen Lösemittel oder Löse-  
mittelgemisch gegeben werden, dort in Gegenwart min-  
30 destens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert  
werden und nach Beendigung der Zugabe der Komponenten  
(a1) und (a2) ein Gemisch (b), bestehend aus den Kom-  
ponenten (b1), (b2) und gegebenenfalls (b3) zu dem  
organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben  
35 wird und dort in Gegenwart mindestens eines Polymeri-  
sationsinitiators polymerisiert wird. Mit der Zugabe

1 des Gemisches (b) sollte erst dann begonnen werden,  
wenn mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens  
80 Gew.-% der Komponenten (a1) und (a2) umgesetzt  
worden sind. Es ist bevorzugt, mit der Zugabe des Ge-  
5 misches (b) erst dann zu beginnen, wenn die Kompo-  
nenten (a1) und (a2) im wesentlichen vollständig umge-  
setzt worden sind. Nach Beendigung der Polymerisation  
wird das erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilwei-  
se neutralisiert und in Wasser dispergiert. Die Summe  
10 der Gewichtsanteile von (a1) und (a2) beträgt stets  
100 Gew.-%. Die Komponenten (a1), (a2), (b1), (b2)  
und (b3) werden in Art und Menge so ausgewählt, daß  
das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 40 bis 200,  
vorzugsweise 60 bis 140, eine Säurezahl von 20 bis  
15 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangs-  
temperatur ( $T_G$ ) von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
vorzugsweise  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aufweist.

Das Gemisch aus (a1) und (a2) wird vorzugsweise in-  
20 nerhalb von 10 bis 90 Minuten, besonders bevorzugt  
innerhalb von 30 bis 75 Minuten zu dem organischen  
Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und dort in  
Gegenwart mindestens eines freie Radikale bildenden  
Initiators polymerisiert. Das Gemisch (b) wird vor-  
25 zugsweise innerhalb von 2 bis 8 Stunden, besonders  
bevorzugt innerhalb von 3 bis 6 Stunden zu dem orga-  
nischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und  
dort in Gegenwart mindestens eines freie Radikale  
bildenden Initiators polymerisiert.

30 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyacrylatharze  
können auch hergestellt werden, indem das Gemisch aus  
(a1) und (a2) und das Gemisch (b) in Teilmengen al-  
ternierend zu einem organischen Lösemittel oder Löse-  
mittelgemisch gegeben werden und dort in Gegenwart  
35 mindestens eines freie Radikale bildenden Initiators

1 polymerisiert werden. Die Teilmengen sollten dabei  
jeweils aus mindestens 10 Gew.-% der insgesamt einzu-  
setzenden Menge an Komponente (a1) und (a2) bzw. Ge-  
misch (b) bestehen. Mit der Zugabe einer Teilmenge  
5 sollte erst dann begonnen werden, wenn mindestens  
60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% der vor-  
hergehenden Teilmenge umgesetzt worden sind. Es ist  
bevorzugt, mit der Zugabe einer Teilmenge erst dann  
zu beginnen, wenn die vorhergehende Teilmenge im we-  
10 sentlichen vollständig umgesetzt worden ist. Nach Be-  
endigung der Polymerisation wird das erhaltene Poly-  
acrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und in  
Wasser dispergiert. Die Summe der Gewichtsanteile von  
(a1) und (a2) beträgt stets 100 Gew.-%. Die  
15 Komponenten (a1), (a2), (b1), (b2) und (b3) werden in  
Art und Menge so ausgewählt, daß das Polyacrylatharz  
eine Hydroxylzahl von 40 bis 200, vorzugsweise 60 bis  
140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25  
bis 50 und eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von  
20 -40°C bis +60°C, vorzugsweise -20°C bis +40°C,  
aufweist.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Her-  
stellungsverfahrens wird in einem ersten Schritt eine  
25 aus 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise eine aus 40 bis  
60 Gew.-%, besonders bevorzugt eine aus 50 Gew.-% der  
insgesamt einzusetzenden Menge an Komponente (b) be-  
stehende Teilmenge der Komponente (b) (Teilmenge 1)  
zu dem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch  
30 gegeben und in Gegenwart mindestens eines freie Radi-  
kale bildenden Initiators polymerisiert. Nach Beendi-  
gung der Zugabe der Teilmenge 1 wird in einem zweiten  
Schritt eine aus 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise eine  
aus 40 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt eine aus  
35 50 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Menge an Ge-  
misch aus (a1) und (a2) bestehende Teilmenge des Ge-

1 misches aus (a1) und (a2) (Teilmenge 2) zu dem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart mindestens eines freie Radikale bildenden Initiators polymerisiert. Nach Beendigung der Zugabe der Teilmenge 2 wird in einem dritten Schritt eine aus 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise eine aus 40 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt eine aus 50 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Menge an Komponente (b) bestehende Teilmenge der Komponente (b) (Teilmenge 3) zu dem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart mindestens eines freie Radikale bildenden Initiators polymerisiert. Nach Beendigung der Zugabe der Teilmenge 3 wird in einem vierten Schritt eine aus 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise eine aus 40 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt eine aus 50 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Menge an Gemisch aus (a1) und (a2) bestehende Teilmenge des Gemisches aus (a1) und (a2) (Teilmenge 4) zu dem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart mindestens eines freie Radikale bildenden Initiators polymerisiert.

Mit der Zugabe der Teilmenge 2, 3 und 4 sollte erst dann begonnen werden, wenn mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise 80 Gew.-% der jeweils vorgehenden Teilmenge umgesetzt worden sind. Es ist bevorzugt, mit der Zugabe einer Teilmenge erst dann zu beginnen, wenn die vorgehende Teilmenge im wesentlichen vollständig umgesetzt worden ist.

Nach Beendigung der Polymerisation wird das erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert. Die Summe der Gewichtsanteile von (a1) und (a2) beträgt stets 100 Gew.-%. Die Komponenten (a1), (a2), (b1), (b2) und (b3) werden in

- 1 Art und Menge so ausgewählt, daß das Polyacrylatharz  
eine Hydroxylzahl von 40 bis 200, vorzugsweise 60 bis  
140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25  
5 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von  
-40°C bis +60 °C, vorzugsweise -20 °C bis +40°C, auf-  
weist.

Die Zugabe der Teilmengen 1 und 3 erfolgt vorzugswei-  
se innerhalb von 1 bis 4 Stunden, besonders bevorzugt  
10 innerhalb von 1 1/2 bis 3 Stunden. Die Zugabe der  
Teilmengen 2 und 4 erfolgt vorzugsweise innerhalb von  
5 bis 30 Minuten, besonders bevorzugt innerhalb von 7  
bis 20 Minuten.

- 15 Als organische Lösemittel und Polymerisationsinitia-  
toren werden die für die Herstellung von Polyacrylat-  
harzen üblichen und für die Herstellung von wäßrigen  
Dispersionen geeigneten Lösemittel und Polymerisa-  
tionsinitiatoren eingesetzt. Als Beispiele für  
20 brauchbare Lösemittel werden Butylglykol,  
2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol,  
n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether,  
Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutyl-  
ether, Diethylenglykolmonomethylether,  
25 Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldiethyl-  
ether, Diethylenglykolmonobutylether und  
3-Methyl-3-methoxybutanol genannt. Als Beispiele für  
brauchbare Polymerisationsinitiatoren werden freie  
Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. Benzoylper-  
30 oxid, t-Butylperethylhexanoat, Azobisisobutyronitril  
und t-Butylperbenzoat genannt. Die Polymerisation  
wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80  
bis 160 °C, vorzugsweise 110 bis 160 °C durchgeführt.  
Die Polymerisation ist beendet, wenn alle ein-  
35 gesetzten Monomeren im wesentlichen vollständig umge-  
setzt worden sind.

1

Die Komponenten (a1), (a2), (b1), (b2) und (b3) werden in Art und Menge so ausgewählt, daß das Reaktionsprodukt eine Hydroxylzahl von 40 bis 200, vorzugsweise 60 bis 140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+60^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $-20^\circ\text{C}$  bis  $+40^\circ\text{C}$ , aufweist.

Die Glasübergangstemperaturen von Polyacrylatharzen können näherungsweise nach folgender Formel berechnet werden:

$$\frac{1}{T_G} = \sum_{n=1}^{n=x} \frac{W_n}{T_{Gn}}$$

15

$T_G$  = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes  
 $x$  = Anzahl der im Polyacrylatharz einpolymerisierten verschiedenen Monomeren.  
 $W_n$  = Gewichtsanteil des n-ten Monomers  
 $T_{Gn}$  = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

20

Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so gesteuert, daß das erhaltene Polyacrylatharz ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2500 bis 20 000 aufweist. Es ist besonders bevorzugt, die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der polymerisierbaren Komponenten (a1), (a2) und (b) zu beginnen und etwa eine halbe Stunde nachdem die Zugabe der polymerisierbaren Komponenten (a1), (a2) und (b) beendet worden ist, zu beenden. Danach wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel etwa 1 1/2 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im

30

35

1 wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten,  
daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere  
umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist,  
5 daß ein geringer Restmonomergehalt von höchstens  
bis zu 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reak-  
tionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Die erfindungsgemäßen Polyacrylatharze werden herge-  
stellt, indem 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis  
10 80 Gew.-% der Komponente (b1), 10 bis 45 Gew.-%, vor-  
zugsweise 12 bis 35 Gew.-% der Komponente (b2), 0 bis  
25 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 18 Gew.-% der Komponen-  
te (b3), 2,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis  
7 Gew.-% der Komponente (a1) und 4 bis 60 Gew.-%,  
15 vorzugsweise 5 bis 28 Gew.-% der Komponente (a2) ein-  
gesetzt werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile  
von (b1), (b2), (b3), (a1) und (a2) stets 100 Gew.-%  
ergibt.

20 Nach Beendigung der Polymerisation wird das erhaltene  
Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und  
in Wasser dispergiert.

Zur Neutralisation können sowohl organische Basen als  
25 auch anorganische Basen verwendet werden. Vorzugswei-  
se werden primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie  
z.B. Ethylamin, Propylamin, Dimethylamin, Dibutyl-  
amin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Morpholin, Piperi-  
din und Triethanolamin verwendet. Besonders bevorzugt  
30 werden tertiäre Amine als Neutralisationsmittel ein-  
gesetzt, insbesondere Dimethylethanolamin, Triethyl-  
amin, Tripropylamin und Tributylamin.

Die Neutralisationsreaktion wird im allgemeinen durch  
35 Mischen der neutralisierenden Base mit den Polyacry-  
latharz durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise soviel  
Base eingesetzt, daß die Deckbeschichtungszusammen-

1

setzung einen pH-Wert von 7 - 8,5, vorzugsweise 7,2 bis 7,8 aufweist.

5

Anschließend wird das partiell oder vollständig neutralisierte Polyacrylatharz durch Zugabe von Wasser dispergiert. Dabei entsteht eine wäßrige Polyacrylatharzdispersion. Gegebenenfalls kann ein Teil oder das gesamte organische Lösemittel abdestilliert werden.

10

Die erfindungsgemäßen Polyacrylatharzdispersionen enthalten Polyacrylatharzteilchen, deren mittlere Teilchengröße vorzugsweise zwischen 60 und 300 nm liegt (Meßmethode: Laserlichtstreuung, Meßgerät: Malvern Autosizer 2C).

15

Aus den so erhaltenen wäßrigen Polyacrylatharzdispersionen werden nach allgemein bekannten Methoden durch Zumischung eines Aminoplastharzes und gegebenenfalls weiterer Zusätze, wie z.B. Verlaufshilfsmittel,

20

UV-Stabilisatoren, transparenten Pigmenten usw. erfindungsgemäße Deckbeschichtungszusammensetzungen erhalten.

25

Die erfindungsgemäßen Deckbeschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise soviel Aminoplastharz, daß das Gewichtsverhältnis, zwischen Polyacrylatharzfeststoff und Aminoplastharzfeststoff 60 : 40 bis 90 : 10, besonders bevorzugt 70 : 30 bis 85 : 15, beträgt.

30

Prinzipiell können alle Aminoplastharze, die sich mit dem erfindungsgemäßen Polyacrylatharz zu einer stabilen Deckbeschichtungszusammensetzung verarbeiten lassen, als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Vor-

35

zugsweise werden Melamin-Formaldehydharze, die mit aliphatischen Alkoholen, die vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome pro Molekül enthalten, teilweise

1 oder vollständig verethert sind, als Vernetzungsmittel eingesetzt.

5 Vor der Applikation werden die erfindungsgemäßen Deckbeschichtungszusammensetzungen auf Spritzviskosität (im allgemeinen 20 bis 40 sec. Auslaufzeit aus DIN-Becher 4 (DIN 53211 (1974)) und einen pH-Wert von 7,0 bis 8,5, vorzugsweise 7,2 bis 7,8 eingestellt.

10 Die erfindungsgemäßen Deckbeschichtungszusammensetzungen

- 15 - weisen bei Spritzviskosität einen so hohen Feststoffgehalt (20 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 32 bis 40 Gew.-%) auf, daß mit ein bis zwei Spritzgängen (Kreuzgänge) Lackfilme mit ausreichender Schichtdicke (die Dicke des eingebrannten Lackfilms sollte vorzugsweise zwischen 25 und 45  $\mu$ m liegen) erhalten werden und
- 20 - liefern eingebrannte Lackfilme mit einem sehr guten Aussehen (guter Verlauf, hoher Glanz, guter Decklackstand...) und guten mechanisch-technologischen Eigenschaften und
- 25 - weisen einen verhältnismäßig niedrigen Anteil an organischen Cosolventien (weniger als 35 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt an Bindemitteln und Vernetzungsmitteln) auf.

30

Wenn die erfindungsgemäßen Deckbeschichtungszusammensetzungen zusammen mit wasserverdünnbaren Basisbeschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von Metalleffektlackierungen verwendet werden, dann werden

35 Metalleffektlackierungen erhalten, in denen die transparente Deckschicht besonders gut auf der Basis-

1 schicht haftet.

Die erfindungsgemäßen Deckbeschichtungszusammen-  
setzungen können neben dem erfindungsgemäß einge-  
5 setzten Polyacrylatharz auch noch vernetzte Polymer-  
mikroteilchen, wie sie z.B. in der EP-A-38127 offen-  
bart sind und/oder weitere verträgliche Harze wie  
z.B. wasserverdünnbare oder wasserlösliche Polyacry-  
latharze, Polyesterharze, Alkydharze oder Epoxidharz-  
10 ester enthalten, und sie können auch pigmentiert wer-  
den.

Die erfindungsgemäßen Deckbeschichtungszusammensetzungen  
können sowohl bei der Serien- als auch bei der Repara-  
15 turlackierung eingesetzt werden.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher  
erläutert. Alle Angaben zu Teilen und Prozentsen sind  
Gewichtsangaben, wenn nicht ausdrücklich etwas ande-  
20 res angegeben wird.

#### A. Herstellung einer erfindungsgemäßen Deckbeschich- tungszusammensetzung

25 In einem Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerzulauf,  
Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückfluß-  
kühler werden 33 Gew.-Teile Butylglykol vorgelegt und  
auf 110 °C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von  
3,5 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in  
30 0,49 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Ge-  
schwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach  
1 h 15 min. abgeschlossen ist. Mit Beginn der Zugabe  
der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der  
Zugabe einer Mischung aus (a1) : 5,6 Gew.-Teilen  
35 Acrylsäure, (a2) : 3,3 Gew.-Teilen n-Butylacrylat,  
2,2 Gew.-Teilen t-Butylacrylat und 1,1 Gew.-Teilen  
Hydroxipropylacrylat begonnen. Die Mischung aus (a1)

1

und (a2) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 1 h abgeschlossen ist.

- 5 Nachdem die t-Butylperethylhexanoatlösung vollständig zugegeben worden ist, wird die Polymerisations-  
temperatur noch 1 h auf 110 °C gehalten. Dann wird  
bei 110 °C eine Lösung von 6,0 Gew.-Teilen  
t-Butylperethylhexanoat in 6,0 Gew.-Teilen  
10 Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit  
zugegeben, daß die Zugabe nach 5 h 30 min.  
abgeschlossen ist. Mit Beginn der Zugabe der t-  
Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe  
einer Mischung aus (b1), 24,1 Gew.-Teilen n-Butylacrylat,  
15 21,0 Gew.-Teilen t-Butylacrylat, 15,0 Gew.-Teilen  
Methylmethacrylat, (b2) : 24,9 Gew.-Teilen Hydroxi-  
propylacrylat und (b3) : 15,0 Gew.-Teilen Styrol  
begonnen. Die Mischung aus (b1), (b2) und (b3) wird in  
einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe  
20 nach 5 h abgeschlossen ist.

Nachdem die t-Butylperethylhexanoatlösung vollständig  
zugegeben worden ist, wird die Polymerisationstempe-  
ratur noch 1 h auf 110 °C gehalten.

- 25 Die erhaltene Harzlösung wird im Vakuum destillativ  
auf 80 Gew.-% Feststoffgehalt aufkonzentriert und bei  
etwa 80 °C innerhalb von etwa 30 min. mit Dimethyl-  
ethanolamin bis zu einem Neutralisationsgrad von 80 %  
neutralisiert. Dann wird die Harzlösung auf 60 °C ab-  
30 gekühlt. Danach werden 40 Gew.-Teile einer 70 %igen  
Lösung eines handelsüblichen wasserverdünnbaren Mela-  
minformaldehydharzes (Maprenal MF 927® in Isobuta-  
nol und 0,14 Gew.-Teile eines handelsüblichen Ver-  
laufmittels (Fluorad FC 430®) bei 60 °C zugegeben und es  
35 wird 1 h bei 60 °C homogenisiert. Anschließend wird  
soviel Wasser zugegeben, bis der Feststoffgehalt der  
Dispersion etwa 60 Gew.-% beträgt.

1 Die erhaltene Dispersion zeigt folgende Kennzahlen:  
Zahlenmittleres Molekulargewicht des Polyacrylathar-  
zes aus (a1), (a2), (b1), (b2) und (b3): 4000,  
Säurezahl des Gesamtfestkörpers: 25,7, Feststoffge-  
5 halt (in Gew.-%; 1 h, 130 °C): 59,5%.

B. Applikation der erfindungsgemäßen transparenten  
Deckbeschichtungszusammensetzung und Prüfung des ein-  
gebrannten Lackfilms

10

Die gemäß Punkt A hergestellte und auf Raumtemperatur  
abgekühlte Deckbeschichtungszusammensetzung wird mit  
einer 10 %igen wäßrigen Dimethylethanolaminlösung und  
destilliertem Wasser auf Spritzviskosität (24 s Aus-  
15 laufzeit aus DIN-Becher 4 (DIN 53 211 1974) und ei-  
nen pH-Wert von 7,5 - 7,6 eingestellt. Auf ein mit  
einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und ei-  
nem handelsüblichen Füller beschichtetes phosphatier-  
tes Stahlblech wird eine handelsübliche, Polyurethan,  
20 Polyester und Melaminharz enthaltende wasserverdünnbare,  
mit Aluminiumplättchen pigmentierte  
Basisbeschichtungszusammensetzung so appliziert, daß eine  
Trockenfilmdicke von 12-15 µm erhalten wird. Die  
applizierte Basisbeschichtungszusammensetzung wird  
25 10 min. bei Raumtemperatur und 10 min. bei 80 °C getrock-  
net. Dann wird die gemäß Punkt A hergestellte Deckbe-  
schichtungszusammensetzung in zwei Kreuzgängen mit  
einer Zwischenablüßzeit auf die Basisschicht ge-  
spritzt. Schließlich wird 20 min. bei Raumtemperatur  
30 getrocknet und 30 min. bei 130°C im Umluftofen einge-  
brannt. Die so erhaltene mehrschichtige Lackierung  
wurde mehreren Prüfungen unterzogen. Die Prüfergeb-  
nisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

35

	19	
1	Applikationsfeststoffgehalt	
	(1 h, 130 °C, in Gew.-%)	39,0
5	Dicke der transparenten	
	Deckschicht (µm)	38
10	Gitterschnitt (1)	0 - 1
	Glanz (2)	82
15	(1) Prüfung nach DIN 53 151 inklusive Tesaabriß-Test	
	(2) Glanzgrad nach DIN 67530, Winkel 20 Grad	
20		
25		
30		
35		

1 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen  
schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf  
einer Substratoberfläche, bei dem
- (1) eine pigmentierte Basisbeschichtungszusammensetzung auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm gebildet wird
- (3) auf die so erhaltene Basisschicht eine ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz als Bindemittel und ein Aminoplastharz als Vernetzungsmittel enthaltende transparente wäßrige Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und anschließend
- (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,
- dadurch gekennzeichnet, daß die Deckbeschichtungszusammensetzung ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz als Bindemittel enthält, das erhältlich ist, indem
- (I)
- (a1) mehr als 25 bis weniger als 60, vorzugsweise 33 bis 50 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden, mit (b1), (b2) (b3) und (a2) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zusammen mit

21

- 1 (a2) 40 - 75 Gew.-% eines carboxylgruppenfreien,  
mit (b1), (b2), (b3) und (a1) copolymeri-  
sierbaren ethylenisch ungesättigten Monomern  
5 oder eines Gemisches aus solchen Monomeren  
und  
ein Gemisch (b), bestehend aus
- (b1) einem mit (b2), (b3), (a1) und (a2) copoly-  
merisierbaren, im wesentlichen carboxylgrup-  
10 penfreien (Meth)acrylsäureester oder einem  
Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern  
und
- (b2) einem mit (b1), (b3), (a1) und (a2) copoly-  
15 merisierbaren, ethylenisch ungesättigten Mo-  
nomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe  
pro Molekül trägt und im wesentlichen carb-  
oxylgruppenfrei ist oder einem Gemisch aus  
20 solchen Monomeren und gegebenenfalls
- (b3) einem mit (b1), (b2), (a1) und (a2) copoly-  
merisierbaren, im wesentlichen carboxylgrup-  
penfreien von (b1) und (b2) verschiedenen  
25 ethylenisch ungesättigten Monomeren oder ei-  
nem Gemisch aus solchen Monomeren
- nacheinander oder in Teilmengen alternierend zu einem  
organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben  
werden und in Gegenwart mindestens eines Polymeri-  
30 sationsinitiators polymerisiert werden und

35

1 (II)

5 nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile von (a1) und (a2) stets 100 Gew.-% ergibt und (b1), (b2), (b3), (a1) und (a2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 40 bis 200, vorzugsweise 60 bis 10 140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von -40 °C bis +60 °C, vorzugsweise -20 °C bis +40 °C, aufweist.

15 2. Wäßrige Beschichtungszusammensetzungen, enthaltend ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz als Bindemittel und ein Aminoplastharz als Vernetzungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserverdünnbare Polyacrylatharz erhältlich ist, 20 indem

(I)

25 (a1) mehr als 25 bis weniger als 60, vorzugsweise 33 bis 50 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden, mit (b1), (b2) (b3) und (a2) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zusammen mit

30 (a2) 40 - 75 Gew.-% eines carboxylgruppenfreien, mit (b1), (b2), (b3) und (a1) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomers oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und 35 ein Gemisch (b), bestehend aus

1 (b1) einem mit (b2), (b3), (a1) und (a2) copolymeri-  
sierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien  
(Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus  
5 solchen (Meth)acrylsäureestern und

(b2) einem mit (b1), (b3), (a1) und (a2) copolymeri-  
sierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren,  
das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül  
10 trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei  
ist oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und  
gegebenenfalls

(b3) einem mit (b1), (b2), (a1) und (a2) copolymeri-  
sierbaren, im wesentlichen carboxylgruppen-  
15 freien, von (b1) und (b2) verschiedenen ethyle-  
nisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch  
aus solchen Monomeren

nacheinander oder in Teilmengen alternierend zu einem  
20 organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben  
werden und in Gegenwart mindestens eines Polymeri-  
sationsinitiators polymerisiert werden und

(II)

25 nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Po-  
lyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und  
in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe der Ge-  
wichtsanteile von (a1) und (a2) stets 100 Gew.-% er-  
30 gibt und (b1), (b2), (b3), (a1) und (a2) in Art und  
Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz  
eine Hydroxylzahl von 40 bis 200, vorzugsweise 60 bis  
140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25  
bis 50 und eine Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von  
35 -40°C bis +60°C, vorzugsweise -20°C bis +40°C, auf-  
weist.

1

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (1) eine wäßrige, vorzugsweise  
5 Metallpigmente enthaltende Basisbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird.

4. Verfahren oder Beschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst eine aus 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise eine aus 40 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt eine aus 50 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Menge an Komponente (b) bestehende  
10 Teilmenge der Komponente (b) (Teilmenge 1) zugegeben wird, danach eine aus 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise eine aus 40 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt eine aus 50 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Menge an Gemisch aus (a1) und (a2) bestehende Teilmenge des Gemisches aus (a1) und  
15 (a2) (Teilmenge 2) zugegeben wird, danach eine aus 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise eine aus 40 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt eine aus 50 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Menge an Komponente (b) bestehende Teilmenge der Komponente (b) (Teilmenge 3) zugegeben wird und schließlich eine aus 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise eine aus 40 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt eine aus 50 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Menge an Gemisch aus (a1) und (a2) bestehende Teilmenge des Gemisches aus (a1) und (a2) (Teilmenge 4) zugegeben wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Teilmengen 1 und 3 und die Summe der Gewichtsanteile der Teilmengen 2 und 4 stets 100 Gew.-% beträgt.

35

- 1 5. Verfahren oder Beschichtungszusammensetzungen  
nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei  
einer Temperatur von 80 bis 160 °C, vorzugsweise  
110 bis 160 °C in Gegenwart mindestens eines freie  
5 Radikale bildenden Initiators polymerisiert wird  
und daß die Zugabe der Teilmenge 1 1 bis 4, vor-  
zugsweise 1 1/2 bis 3 Stunden, die Zugabe der  
Teilmenge 2 5 bis 30, vorzugsweise 7 bis 20 Mi-  
nuten, die Zugabe der Teilmenge 3 1 bis 4, vor-  
10 zugsweise 1 1/2 bis 3 Stunden und die Zugabe der  
Teilmenge 4 5 bis 30, vorzugsweise 7 bis 20 Mi-  
nuten dauert.
- 15 6. Wasserverdünnbare Polyacrylatharze, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß sie erhältlich sind, indem
- (I)
- (a1) mehr als 25 bis weniger als 60, vorzugswei-  
20 se 33 bis 50 Gew.-% eines mindestens eine  
Carboxylgruppe pro Molekül tragenden, mit  
(b1), (b2), (b3) und (a2) copolymerisierba-  
ren ethylenisch ungesättigten Monomeren  
oder eines Gemisches aus solchen Monomeren  
25 zusammen mit
- (a2) 40 - 75 Gew.-% eines carboxylgruppenfreien,  
mit (b1), (b2), (b3) und (a1) copolymeri-  
sierbaren ethylenisch ungesättigten Mono-  
30 mers oder eines Gemisches aus solchen Mono-  
meren und

1 ein Gemisch (b), bestehend aus

5 (b1) einem mit (b2), (b3), (a1) und (a2) copoly-  
merisierbaren, im wesentlichen carboxyl-  
gruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder  
einem Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäure-  
estern und

10 (b2) einem mit (b1), (b3), (a1) und (a2) copoly-  
merisierbaren, ethylenisch ungesättigten  
Monomeren, das mindestens eine Hydroxyl-  
gruppe pro Molekül trägt und im wesent-  
lichen carboxylgruppenfrei ist oder einem  
15 Gemisch aus solchen Monomeren und gegebe-  
nenfalls

(b3) einem mit (b1), (b2), (a1) und (a2) copoly-  
merisierbaren, im wesentlichen carboxyl-  
gruppenfreien, von (b1) und (b2) verschie-  
20 denen ethylenisch ungesättigten Monomeren  
oder einem Gemisch aus solchen Monomeren

nacheinander oder in Teilmengen alternierend zu  
einem organischen Lösemittel oder Lösemittelge-  
25 misch gegeben werden und in Gegenwart mindestens  
eines Polymerisationsinitiators polymerisiert  
werden und

30 (II)

nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene  
Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert  
und in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe  
der Gewichtsanteile von (a1) und (a2) stets  
35 100 Gew.-% ergibt und (b1), (b2), (b3), (a1) und

1 (a2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß  
das Polyacrylatharz  
eine Hydroxylzahl von 40 bis 200, vorzugsweise 60  
bis 140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugs-  
5 weise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur  
(T<sub>G</sub>) von -40 °C bis +60 °C, vorzugsweise -20 °C  
bis +40 °C, aufweist.

10 7. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren  
Polyacrylatharzen, dadurch gekennzeichnet, daß

(I)

15 (a1) mehr als 25 bis weniger als 60, vorzugswei-  
se 33 - 50 Gew.-% eines mindestens eine  
Carboxylgruppe pro Molekül tragenden, mit  
(b1), (b2), (b3) und (a2) copolymerisierba-  
ren ethylenisch ungesättigten Monomeren  
oder eines Gemisches aus solchen Monomeren  
20 zusammen mit

(a2) 40 - 75 Gew.-% eines carboxylgruppenfreien,  
mit (b1), (b2), (b3) und (a1) copolymeri-  
sierbaren ethylenisch ungesättigten Mono-  
25 mers oder eines Gemisches aus solchen Mono-  
meren und  
ein Gemisch (b), bestehend aus

30 (b1) einem mit (b2), (b3), (a1) und (a2) copoly-  
merisierbaren, im wesentlichen carboxyl-  
gruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder  
einem Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäure-  
estern und

35

1 (b2) einem mit (b1), (b3), (a1) und (a2) copoly-  
merisierbaren, ethylenisch ungesättigten  
Monomeren, das mindestens eine Hydroxyl-  
5 gruppe pro Molekül trägt und im  
wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder  
einem Gemisch aus solchen Monomeren und  
gegebenenfalls

10 (b3) einem mit (b1), (b2), (a1) und (a2) copoly-  
merisierbaren, im wesentlichen carboxyl-  
gruppenfreien, von (b1) und (b2) verschie-  
denen ethylenisch ungesättigten Monomeren  
oder einem Gemisch aus solchen Monomeren

15 nacheinander oder in Teilmengen alternierend zu  
einem organischen Lösemittel oder Lösemittelge-  
misch gegeben werden und in Gegenwart mindestens  
eines Polymerisationsinitiators polymerisiert  
werden und

20

(II)

nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene  
Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert  
25 und in Wasser dispergiert wird, wobei die Summe  
der Gewichtsanteile von (a1) und (a2) stets  
100 Gew.-% ergibt und (b1), (b2), (b3), (a1) und  
(a2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß  
das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 40 bis  
30 200, vorzugsweise 60 bis 140, eine Säurezahl von  
20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glas-  
übergangstemperatur ( $T_G$ ) von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
vorzugsweise  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aufweist.

35

- 1 8. Polyacrylatharz oder Verfahren nach Anspruch 6  
oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst eine  
aus 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise eine aus 40  
bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt eine aus  
5 50 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Menge an  
Komponente (b) bestehende Teilmenge der Kompo-  
nente (b) (Teilmenge 1) zugegeben wird, danach eine  
aus 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise eine aus 40  
bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt eine aus  
10 50 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Menge an  
Gemisch aus (a1) und (a2) bestehende Teilmenge  
des Gemisches aus (a1) und (a2) (Teilmenge 2) zu-  
gegeben wird, danach eine aus 30 bis 70 Gew.-%,  
vorzugsweise eine aus 40 bis 60 Gew.-%, besonders  
15 bevorzugt eine aus 50 Gew.-% der insgesamt einzu-  
setzenden Menge an Komponente (b) bestehende  
Teilmenge der Komponente (b) (Teilmenge 3) zuge-  
geben wird, und schließlich eine aus 30 bis  
70 Gew.-%, vorzugsweise eine aus 40 bis  
20 60 Gew.-%, besonders bevorzugt eine aus 50 Gew.-%  
der insgesamt einzusetzenden Menge an Gemisch aus  
(a1) und (a2) bestehende Teilmenge des Gemisches  
aus (a1) und (a2) (Teilmenge 4) zugegeben wird,  
wobei die Summe der Gewichtsanteile der Teilmen-  
25 gen 1 und 3 und die Summe der Gewichtsanteile der  
Teilmengen 2 und 4 stets 100 Gew.-% beträgt.
- 30
- 35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

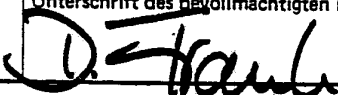
International Application No PCT/EP 91/00480

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC C 08 F 2/06, Int.Cl <sup>5</sup> 265/00, C 09 D 151/00, B 05 D 7/26, //(C 08 F 265/00 220/12, 220:20) (C 09 D 151/00, 161:20)		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl <sup>5</sup>	C 08 F, C 08 L, C 09 D, B 05 D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
P,X	Chemical Abstracts, vol. 111, No. 22, 27 November 1989 (Columbus, Ohio, US), see page 108, abstract 196859q & JP, A, 01104665 (TOYO INK MFG CO.LTD) 21 April 1989  -----	2,6-8
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>*</sup> 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> </div> <div style="width: 45%;"> <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> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
6 May 1991 (06.05.91)		19 July 1991 (19.07.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/00480

<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 C 08 F 2/06, Int.Cl. <sup>5</sup> 265/00, C 09 D 151/00, B 05 D 7/26, //(C 08 F 265/00, 220/12, 220:20)(C 09 D 151/00, 161:20)		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. <sup>5</sup>	C 08 F, C 08 L, C 09 D, B 05 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>
P, X	Chemical Abstracts, Band 111, Nr. 22, 27. November 1989, (Columbus, Ohio, US), siehe Seite 108, Zusammenfassung 196859g & JP, A, 01104665 (TOYO INK MFG CO. LTD) 21. April 1989  <div style="text-align: center;">-----</div>	2, 6-8
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* 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> </div> <div style="width: 45%;"> <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> </div> </div>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Mai 1991		19. 07. 91
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 Mme Dagmar FRANK