

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08F 2/06, 265/00 C09D 151/00, B05D 7/26 // (C08F 265/00, 220/12, 220/20) (C09D 151/00, 161/20)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/14711 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1991 (03.10.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00480		(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. März 1991 (14.03.91)		
(30) Prioritätsdaten: P 40 09 932.6 28. März 1990 (28.03.90) DE		(81) Bestimmungsstaaten: 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.
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Strasse 80, D-4400 Münster (DE).		
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : 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).		<i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A MULTI-LAYER COATING**(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MEHRSCHICHTIGEN ÜBERZUGES****(57) Abstract**

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_G) of -40 to +60 °C.

(57) Zusammenfassung

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_G) 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 MEHRSCHEINTIGEN UEBERZUGES.

10

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

20 (1) eine pigmentierte Basisbeschichtungszusammensetzung auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

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

30 (3) auf die so erhaltene Basisschicht eine ein waserverdünnares Polyacrylatharz als Bindemittel und ein Aminoplastharz als Vernetzungsmittel enthaltende transparente wäßrige Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht wird und anschließend

35 (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingearbeitet wird.

- 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 20 ein bis zwei Spritzgängen (Kreuzgängen) Lackfilme mit ausreichender Schichtdicke erhalten werden, und sie müssen eingearbeitete 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 Deckbeschichtungszusammensetzungen erfüllt, die ein wasserverdünntbares Polyacrylatharz als Bindemittel enthalten, das erhältlich ist, indem

5

(I)

10 (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

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

20 ein Gemisch (b), bestehend aus

25 (b1) einem mit (b2), (b3), (a1) und (a2) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern und

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

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

5
10 nacheinander oder in Teilmengen alternierend zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben werden und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert werden und

15 (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.

25
30 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 Metalleffekt-lackierungen erhalten.

35

- 1 Bevor die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden 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 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.

1 Als Komponente (a2) kann jedes mit (b1), (b2), (b3) und (a1) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (a2) können alle bei der 5 Beschreibung der Komponenten (b1), (b2) und (b3) aufgezählten 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 Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, 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 ungesättigten Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro 25 Molekül tragen und im wesentlichen carboxylgruppenfrei sind oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure genannt. 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 (b2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und 30 Methacrylsäure, in denen die Hydroxylgruppe bis zu 4 Kohlenstoffatome enthält, Umsetzungsprodukte aus 35

- 1 cyklischen Estern, wie z.B. Σ -Caprolacton und diesen
Hydroxyalkylestern oder Mischungen aus diesen Hydro-
xyalkylestern bzw. Σ -caprolactonmodifizierten Hydro-
xyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige
5 Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hy-
droxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydro-
xypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat,
2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und
10 4-Hydroxybutylmethacrylat genannt. Entsprechende
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, α -Alkylstyrol und Vinyl-
toluol eingesetzt.
- 25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze
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 Gemisches (b) erst dann zu beginnen, wenn die Komponenten (a1) und (a2) im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. 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 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 Glasübergangstemperatur (T_G) von -40 °C bis +60 °C, vorzugsweise -20 °C bis +40 °C, aufweist.

20 Das Gemisch aus (a1) und (a2) wird vorzugsweise innerhalb 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 vorzugsweise innerhalb von 2 bis 8 Stunden, besonders bevorzugt innerhalb von 3 bis 6 Stunden zu dem organischen 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 alternierend zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben werden und dort in Gegenwart mindestens eines freie Radikale bildenden Initiators

1 polymerisiert werden. Die Teilmengen sollten dabei
jeweils aus mindestens 10 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Menge an Komponente (a1) und (a2) bzw. Gemisch (b) bestehen. Mit der Zugabe einer Teilmenge
5 sollte erst dann begonnen werden, wenn mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% der vorhergehenden Teilmenge umgesetzt worden sind. Es ist bevorzugt, mit der Zugabe einer Teilmenge erst dann zu beginnen, wenn die vorhergehende 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
10 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
15 -40°C bis +60°C, vorzugsweise -20°C bis +40°C, aufweist.
20

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Herstellungsverfahrens wird in einem ersten 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 1) zu dem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch
25 gegeben und in Gegenwart mindestens eines freien Radikale bildenden Initiators polymerisiert. Nach Beendigung 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 50 Gew.-% der insgesamt einzusetzenden Menge an Gemisch aus (a1) und (a2) bestehende Teilmenge des Ge-
30
35

10

1 misches aus (a1) und (a2) (Teilmenge 2) zu dem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart mindestens eines freien 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 freien 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 freien Radikale bildenden Initiators polymerisiert.

25 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.

30 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
bis 50 und eine Glasübergangstemperatur (T_G) von
5 -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, Ethylenglycolmonomethylether,
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 °C bis +60 °C, vorzugsweise -20 °C bis +40 °C, aufweist.

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

15

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

T_G = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes
 x = Anzahl der im Polyacrylatharz einpolymerisierten verschiedenen Monomeren.

20 W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers

T_{Gn} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

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

1 wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten,
daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere
umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist,
daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens
5 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. Vorzugsweise 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 µm 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 Deckbeschichtungszusammensetzungen können neben dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharz auch noch vernetzte Polymermikroteilchen, wie sie z.B. in der EP-A-38127 offenbart sind und/oder weitere verträgliche Harze wie z.B. wasserverdünnbare oder wasserlösliche Polyacrylatharze, Polyesterharze, Alkydharze oder Epoxidharzester enthalten, und sie können auch pigmentiert werden.

Die erfindungsgemäßen Deckbeschichtungszusammensetzungen können sowohl bei der Serien- als auch bei der Reparaturlackierung eingesetzt werden.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Alle Angaben zu Teilen und Prozenten sind Gewichtsangaben, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

A. Herstellung einer erfindungsgemäßen Deckbeschichtungszusammensetzung

25 In einem Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler 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 Geschwindigkeit 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 Polymerisationstemperatur 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-gekühlt. Danach werden 40 Gew.-Teile einer 70 %igen Lösung eines handelsüblichen wasserverdünnbaren Melaminformaldehydharzes (Maprenal MF 927®) in Isobutanol und 0,14 Gew.-Teile eines handelsüblichen Ver-laufmittels (Fluorad FC 430®) bei 60 °C zugegeben und es
30 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-
halt (in Gew.-%; 1 h, 130 °C): 59,5%.
- 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-
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 phosphatiertes Stahlblech wird eine handesübliche, Polyurethan,
15 Polyester und Melaminharz enthaltende wasserverdünnbare,
mit Aluminiumplättchen pigmentierte
Basisbeschichtungszusammensetzung so appliziert, daß eine
Trockenfilmdicke von 12-15 µm erhalten wird. Die
applizierte Basisbeschichtungszusammensetzung wird
20 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 Zwischenabluftzeit auf die Basisschicht ge-
spritzt. Schließlich wird 20 min. bei Raumtemperatur
25 getrocknet und 30 min. bei 130 °C im Umluftofen einge-
brannt. Die so erhaltene mehrschichtige Lackierung
30 wurde mehreren Prüfungen unterzogen. Die Prüfergeb-
nis sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

19
1 Applikationsfeststoffgehalt
(1 h, 130 °C, in Gew.-%) 39,0

5 Dicke der transparenten
Decksschicht (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
5 einer Substratoberfläche, bei dem

- (1) eine pigmentierte Basisbeschichtungszusam-
mensetzung auf die Substratoberfläche aufge-
bracht wird
10
- (2) aus der in Stufe (1) aufgebrachten Zusam-
mensetzung ein Polymerfilm gebildet wird
- 15 (3) auf die so erhaltene Basisschicht eine ein
wasserverdünnbares Polyacrylatharz als Bin-
demittel und ein Aminoplastharz als Ver-
netzungsmittel enthaltende transparente wäß-
rige Deckbeschichtungszusammensetzung aufge-
bracht wird und anschließend
- 20 (4) die Basisschicht zusammen mit der Deck-
schicht eingearbeitet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die Deckbeschichtungszu-
25 sammensetzung ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz
als Bindemittel enthält, das erhältlich ist, indem

(I)

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

21

- 1 (a2) 40 - 75 Gew.-% eines carboxylgruppenfreien,
mit (b1), (b2), (b3) und (a1) copolymeri-
sierbaren ethylenisch ungesättigten Monomers
oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
5 und
ein Gemisch (b), bestehend aus
- 10 (b1) einem mit (b2), (b3), (a1) und (a2) copoly-
merisierbaren, im wesentlichen carboxylgrup-
penfreien (Meth)acrylsäureester oder einem
Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern
und
- 15 (b2) einem mit (b1), (b3), (a1) und (a2) copoly-
merisierbaren, ethylenisch ungesättigten Mo-
nomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe
pro Molekül trägt und im wesentlichen carb-
oxylgruppenfrei ist oder einem Gemisch aus
solchen Monomeren und gegebenenfalls
20
- (b3) einem mit (b1), (b2), (a1) und (a2) copoly-
merisierbaren, im wesentlichen carboxylgrup-
penfreien von (b1) und (b2) verschiedenen
ethylenisch ungesättigten Monomeren oder ei-
25 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

1

(II)

5 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.-%
ergibt und (b1), (b2), (b3), (a1) und (a2) in Art und
Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz
10 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.

15

2. Wässrige Beschichtungszusammensetzungen, enthal-
tend ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz als
Bindemittel und ein Aminoplastharz als Ver-
netzungsmittel, 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 Carboxyl-
gruppe 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) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern und
- 5 (b2) einem mit (b1), (b3), (a1) und (a2) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe 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) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, von (b1) und (b2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren
- 15 nacheinander oder in Teilmengen alternierend zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben werden und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert werden und
- 20 (II)
- 25 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 30 140, 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, aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (1) eine wäßrige, vorzugsweise 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 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 (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.

- 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-
zugsweise 1 1/2 bis 3 Stunden und die Zugabe der
Teilmenge 4 5 bis 30, vorzugsweise 7 bis 20 Mi-
nuten dauert.
 - 10 15 6. Wasserverdünnbare Polyacrylatharze, dadurch ge-
kennzeichnet, daß sie erhältlich sind, indem
- (I)
- 20 25 (a1) mehr als 25 bis weniger als 60, vorzugswei-
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
zusammen mit
 - 30 (a2) 40 - 75 Gew.-% eines carboxylgruppenfreien,
mit (b1), (b2), (b3) und (a1) copolymeri-
sierbaren ethylenisch ungesättigten Mono-
mers oder eines Gemisches aus solchen Mono-
meren und

1 ein Gemisch (b), bestehend aus

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

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

15 (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

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

25 (II)

30 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

1 (a2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß
das Polyacrylatharz
5 eine Hydroxylzahl von 40 bis 200, vorzugsweise 60
bis 140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugs-
weise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur
(T_G) 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
20 oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
zusammen mit

25 (a2) 40 - 75 Gew.-% eines carboxylgruppenfreien,
mit (b1), (b2), (b3) und (a1) copolymeri-
sierbaren ethylenisch ungesättigten Mono-
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

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

5 10 (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

15 20 25 nacheinander oder in Teilmengen alternierend zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben werden und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators polymerisiert werden und

(II)

25 30 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.

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 Komponen-
te (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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00480

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC C 08 F 2/06,
 Int.Cl⁵ 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)

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl ⁵	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 ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹

Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
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

* Special categories of cited documents: ¹⁰

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

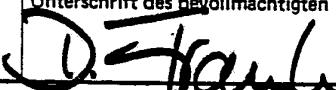
IV. CERTIFICATION

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 European Patent Office	Signature of Authorized Officer

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/00480

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugaben) ⁶		
<p style="margin: 0;">Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC C 08 F 2/06, Int.CI 5 265/00, 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)</p>		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
<p style="margin: 0;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</p>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.CI. 5	C 08 F, C 08 L, C 09 D, B 05 D	
<p style="margin: 0;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</p>		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P, X	<p>Chemical Abstracts, Band 111, Nr. 22, 27. November 1989, (Columbus, Ohio, US), siehe Seite 108, Zusammenfassung 196859q & JP, A, 01104665 (TOYO INK MFG CO. LTD) 21. April 1989</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	2,6-8
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "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</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
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	