

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/08, 18/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/12626 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Mai 1995 (11.05.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03446 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Oktober 1994 (20.10.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 37 961.3 6. November 1993 (06.11.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEGNER, Egon [DE/DE]; Breite Gasse 39-41, D-48143 Münster (DE). GROSS, Lutz- Werner [DE/DE]; Gerhardt-Hauptmann-Strasse 27, D-45721 Haltern (DE). STEIN, Ralf [DE/DE]; Graelstrasse 45, D-48153 Münster (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: AQUEOUS PAINTS AND THEIR USE TO PRODUCE FILLER LAYERS IN AUTOMOBILE PAINTING		
(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE LACKE UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON FÜLLERSCHICHTEN BEI DER AUTOMOBILLACKIERUNG		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to a paint containing water-dilutable polyurethane resin as the binder. The resin may be produced by reacting a part of the free isocyanate groups contained in a prepolymer (I) containing acid and isocyanate groups with a blocking agent to produce a prepolymer (II) containing blocked isocyanate groups, in which the blocking agent is used in such a quantity that the prepolymer (II) still contains, on a statistical average, at least one free isocyanate group per molecule, the prepolymer (II) is reacted with a compound containing at least one primary or secondary amino group and at least one hydroxyl group in the molecule to form a polyurethane resin and finally the polyurethane resin thus produced is converted into a water-dilutable polyurethane resin by at least partial neutralisation of the acid groups.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Die Erfindung betrifft ein wasserverdünnbares Polyurethanharz als Bindemittel enthaltende Lacke. Das Harz ist herstellbar, indem ein Teil der in einem sauren Gruppen und Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymeren (I) enthaltenen freien Isocyanatgruppen mit einem Blockierungsmittel umgesetzt wird, so daß ein blockierte Isocyanatgruppen enthaltendes Präpolymer (II) entsteht, wobei das Blockierungsmittel in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß das Präpolymer (II) im statistischen Mittel mindestens noch eine freie Isocyanatgruppe pro Molekül enthält, das Präpolymer (II) mit einer Verbindung, die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül enthält, zu einem Polyurethanharz umgesetzt wird und schließlich das so hergestellte Polyurethanharz durch zumindest teilweise Neutralisation der sauren Gruppen in ein wasserverdünnbares Polyurethanharz überführt wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Wäßrige Lacke und deren Verwendung zur Herstellung von Füllerschichten bei der Automobillackierung

5

Die Erfindung bezieht sich auf wäßrige Lacke und deren Verwendung zur Herstellung von Füllerschichten bei der Automobillackierung.

10

Automobilkarosserien werden lackiert, indem eine Elektrotauchlackschicht, eine Füllerschicht und eine oder zwei Decklackschichten übereinanderlackiert und in mehreren Einbrennschritten nacheinander eingebrannt werden. Üblicherweise wird in einem ersten Schritt die Elektrotauchlackschicht abgeschieden und eingebrannt. Danach wird die eingebrannte Elektrotauchlackschicht mit einer Füllerschicht überlackiert. Diese Füllerschicht wird eingebrannt und mit einer ein- oder zweischichtigen Decklackschicht überlackiert. Schließlich wird die Decklackschicht eingebrannt. Zweischichtige Decklackschichten bestehen aus einem pigmentierten Basislack und einem überlackierten Klarlack. Zweischichtige Decklackierungen werden üblicherweise im Naß- in Naß-Verfahren appliziert, d.h. es wird zunächst eine pigmentierte Basislackschicht hergestellt, die im nicht eingebrannten Zustand mit dem Klarlack überlackiert wird. Anschließend werden die pigmentierte Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam eingebrannt. Es ist jedoch auch möglich, beispielsweise die abgeschiedene Elektrotauchlackschicht im nicht eingebrannten Zustand mit einer Füllerschicht überzulackieren und anschließend Elektrotauchlackschicht und Füllerschicht gemeinsam einzubrennen. Dann kann auf die eingebrannte Füllerschicht eine ein- oder zweischichtige Decklackschicht lackiert und eingebrannt werden.

35

Weiterhin ist es möglich, die Füllerschicht auf eine nicht eingebrannte oder eine eingebrannte Elektrotauchlackschicht zu applizieren und auf die nicht eingebrannte Füllerschicht die pigmentierte Basislackschicht für eine zweischichtige Decklackierung aufzubringen und anschließend die Füllerschicht und die pigmentierte Basischicht sowie gegebenenfalls die Elektrotauchlackschicht gemeinsam einzubrennen. Auf die eingebrannte pigmentierte Basislackschicht kann dann eine Klarlackschicht aufgebracht und eingebrannt werden.

Bei der Automobillackierung hat die Füllerschicht insbesondere die Aufgabe, Unebenheiten der Elektrotauchlackschicht auszufüllen und abzudecken, um den Untergrund für die nachfolgende Decklackschicht zu egalieren.

Je besser diese Ausfüllung und Abdeckung von Unebenheiten in der Elektrotauchlackschicht ist, desto besser ist die optische Qualität der Gesamtlackierung. Neben der optischen Qualität sind auch wichtige mechanisch-technologische Eigenschaften der Gesamtlackierung, wie z.B. Korrosionsschutz und vor allem die Resistenz gegen Steinschlag und andere mechanische Angriffe, ganz entscheidend von der Qualität der Füllerschicht abhängig. Eine weitere wichtige Anforderung an die Füllerschicht beruht darauf, daß die Glasscheiben einer Automobilkarosserie in die Fensterrahmen der Karosserie eingeklebt werden, wobei oft die Füllerschicht als Untergrund dient. Es ist nun von großer Bedeutung für die Haltbarkeit der Scheibenverklebung, daß der eingesetzte Klebstoff auf der Füllerschicht so gut haftet, daß er sich selbst unter extremen Witterungsbedingungen nicht von der Füllerschicht ablöst.

35

Aus der DE-A-40 05 961 sind wäßrige Lacke bekannt, die

als Bindemittel ein wasserverdünnbares Polyurethanharz
enthalten und die zur Herstellung von Füllerschichten
geeignet sind. Die mit diesen Lacken hergestellten Fül-
lerschichten sind hinsichtlich ihrer Eignung als
5 Substrat für die Verklebung von Fensterscheiben in
Fahrzeugkarosserien verbesserungsbedürftig.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Auf-
gabenstellung besteht in der Bereitstellung von wäßri-
10 gen Lacken, die zur Herstellung von Füllerschichten bei
der Automobillackierung geeignet sind und die sich ins-
besondere dadurch auszeichnen, daß sie Füllerschichten
liefern, die als Untergrund für das Verkleben von
Fensterscheiben in Fahrzeugkarosserien so gut geeignet
15 sind, daß die Verklebung der Fensterscheiben auch durch
starke Belastung, wie z.B. starke Feuchtigkeits- und
Temperaturschwankungen nicht geschwächt wird.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die
20 Bereitstellung von wäßrigen, wenigstens ein wasserver-
dünnbares Polyurethanharz als Bindemittel enthaltenden
Lacken gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das
wasserverdünnbare Polyurethanharz herstellbar ist,
indem in einer ersten Stufe

25

(a) ein Polyisocyanat oder ein Gemisch aus Polyiso-
cyanaten und

(b) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber
30 Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur
Anionenbildung befähigte saure Gruppe im Molekül
aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen
und

35 (c) gegebenenfalls ein Polyester- und/oder Polyether-
polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht

von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen und

- 5 (d) gegebenfalls ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 60 bis 399 oder ein Gemisch aus solchen Polyolen

10 zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren (I) umgesetzt werden, wobei die Komponenten (a), (b), (c) und (d) in einem solchen Mengenverhältnis miteinander umgesetzt werden, daß die Isocyanatgruppen und die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen in einem Äquivalentverhältnis von 1,04:1,00 bis 10,00:1,00 vorliegen und das aus (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) hergestellte Polyurethanharz eine Säurezahl von 18 bis 70

15 aufweist, in einer zweiten Stufe ein Teil der im Präpolymeren (I) enthaltenen freien Isocyanatgruppen mit

- 20 (e) einem Blockierungsmittel oder einer Mischung aus Blockierungsmitteln

umgesetzt wird, so daß ein blockierte Isocyanatgruppen enthaltendes Präpolymer (II) entsteht, wobei die Komponente (e) in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß

25 das Präpolymer (II) im statistischen Mittel mindestens noch eine freie Isocyanatgruppe pro Molekül enthält, das Präpolymer (II) gegebenenfalls mit

- 30 (f) 2,0 - 400 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Präpolymer (II), eines aus einem Polyisocyanat, das im statistischen Mittel mehr als 2,0 Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und frei von zur Anionenbildung befähigten sauren Gruppen ist, oder aus einer Mischung aus solchen Polyisocyanaten und der
- 35 Komponente (e) hergestellten teilblockierten Polyisocyanates

vermischt wird, das Präpolymer (II) bzw. die Mischung aus Präpolymer (II) und Komponente (f) mit

- 5 (g) einer Verbindung, die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül enthält oder einer Mischung aus solchen Verbindungen
- 10 zu einem Polyurethanharz umgesetzt wird, wobei die Komponente (g) in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß die freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren (II) bzw. die freien Isocyanatgruppen der Mischung aus Präpolymer (II) und Komponente (f), die Aminogruppen der Kompo-
- 15 nente (g) und die Hydroxylgruppen der Komponente (g) in einem Äquivalentverhältnis von 1,00:0,15 bis 5,00:0,15 bis 5,00 stehen und schließlich das so hergestellte Polyurethanharz durch zumindest teilweise Neutralisa-
- 20 tion der zur Anionenbildung befähigten sauren Gruppen in ein wasserverdünnbares Polyurethanharz überführt wird.

Die erfindungsgemäß bereitgestellten wäßrigen Lacke können in jedem Verfahren zur Lackierung von Automobil-

25 karosserien, bei dem eine Elektrottauchlackschicht, eine Füllerschicht und ein oder zwei Decklackschichten übereinanderlackiert und in mehreren Einbrennschritten nacheinander eingebrannt werden, zur Herstellung der Füllerschicht eingesetzt werden. Die mit den erfin-

30 dungsgemäßen wäßrigen Lacken hergestellten Füllerschichten zeichnen sich nicht nur dadurch aus, daß sie die Unebenheiten des Untergrundes sehr gut abdecken und gute mechanisch-technologische Eigenschaften aufweisen, sondern auch durch ihre guten Eigenschaften als

35 Substrate für die Verklebung von Fensterscheiben in Automobilkarosserien.

Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Lacken enthaltenen Polyurethanharze werden in einer ersten Stufe

5

(a) ein Polyisocyanat oder ein Gemisch aus Polyisocyanaten und

10

(b) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte saure Gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und

15

(c) gegebenenfalls ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen und

20

(d) gegebenenfalls ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 60 bis 399 oder ein Gemisch aus solchen Polyolen

25

zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren (I) umgesetzt, wobei die Komponenten (a), (b), (c) und (d) in einem solchen Mengenverhältnis miteinander umgesetzt werden, daß die Isocyanatgruppen und die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen in einem Äquivalentverhältnis von 1,04:1,00 bis 10,00:1,00 vorliegen und das aus (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) (die Komponenten (e), (f) und (g) werden weiter unten beschrieben) hergestellte Polyurethanharz eine Säurezahl von 18 bis 70 aufweist.

30

35

Die Umsetzung der Komponenten (a), (b), (c) und (d) erfolgt nach gut bekannten Methoden der Polyurethan-

chemie in Substanz oder einem organischen Lösemittel, vorzugsweise in Gegenwart von Katalysatoren wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat, tertiären Amininen usw.

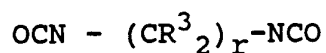
5

Als Komponente (a) können aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische und/oder araliphatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für aromatische und araliphatische Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat und Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI) genannt. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultravioletttem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Polyisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele für cycloaliphatische Polyisocyanate sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat sowie die Hydrierungsprodukte der aromatischen Diisocyanate wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Aliphatische Diisocyanate sind Verbindungen der Formel

10

15

20



25

worin r eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6 bis 8 ist und R^3 , das gleich oder verschieden sein kann, Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen darstellt. Beispiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat werden bevorzugt eingesetzt.

30

35

Die Komponente (a) muß hinsichtlich der Funktionalität der Polyisocyanate so zusammengesetzt sein, daß kein vernetztes Polyurethanharz erhalten wird. Die Komponente (a) kann neben Diisocyanaten auch einen Anteil an Polyisocyanaten mit Funktionalitäten über zwei - wie z.B. Triisocyanate - enthalten. Eine Senkung der mittleren Funktionalität der Komponente (a) kann durch Zugabe von Monoisocyanaten wie z.B. Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat erreicht werden. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit Verbindungen, die mehrere OH- oder NH-Gruppen enthalten, entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von Hexamethyldiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethyldiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan.

Als Komponente (b) werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und eine zur Anionenbildung befähigte saure Gruppe im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt sind. Als Komponente (b) können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am α -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenwasserstoffatome. Beispiele für die Komponente (b) sind Dihydroxypro-

pionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α,α -Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel $R^4-C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^4 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2 Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2 Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise 2,5-Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobezoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diaminodiphenylethersulfonsäure.

Als Komponente (c) können gesättigte und ungesättigte Polyester- und/oder Polyetherpolyole, insbesondere Polyester- und/oder Polyetherdiole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel $H(-O-(CHR^1)_n-)_mOH$, wobei R^1 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, $n = 2$ bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und $m = 2$ bis 100, bevorzugt 5 bis 50 ist. Als Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdiole sind Poly(oxypropylen)glykole im zahlenmittleren Molmassenbereich M_n von 400 bis 3000.

Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Poly-

esterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Dirole können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Dirole
5 sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Dirole bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-
10 1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und anderen Diolen, wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Mengen an Polyolen, wie Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythrit, zugesetzt werden. Die Säurekomponente
15 des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 44, bevorzugt 4 bis 36 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Isododecyl-
20 bernsteinsäure, Adipinsäure, Azealinsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder dimerisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säure können
25 auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen, beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder Addukte von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend sein.
30

Es können Polyesterdirole eingesetzt werden, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von endständigen
35 Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $(-\text{CO}-(\text{CHR}^2)_n-\text{CH}_2-\text{O})$ aus. Hierbei ist n

bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^2 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt
5 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdirole wird das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und
10 alle R^2 -Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch
15 andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden.

Als Komponente (d) können beispielsweise Polyole wie
20 Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol,
25 Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen eingesetzt werden. Die Polyole werden im allgemeinen in Mengen von 0 bis
30 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponente (c) und (d) eingesetzt.

In einer zweiten Stufe wird ein Teil der im Präpolymeren (I) enthaltenen freien Isocyanatgruppen mit
35

(e) einem Blockierungsmittel oder einer Mischung aus Blockierungsmitteln

umgesetzt, so daß ein blockierte Isocyanatgruppen enthaltendes Präpolymer (II) entsteht, wobei die Komponente (e) in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß das Präpolymer (II) im statistischen Mittel mindestens noch eine freie Isocyanatgruppe pro Molekül enthält.

Die Umsetzung des Präpolymeren (I) mit der Komponente (e) wird nach den gut bekannten Verfahren der Polyurethanchemie, vorzugsweise in einem organischen Lösemittel durchgeführt.

Als Komponente (e) können im Prinzip alle für Polyisocyanate geeigneten Blockierungsmittel eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Aliphatische Monoether von Alkandiolen, wie Ethyl-, Propyl- und Butylglykol; aliphatische Monoalkohole mit 1 bis 4 C-Atomen im Molekül wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol, cycloaliphatische Monoalkohole, wie Cyclohexanol; aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol; Phenolverbindungen, wie Phenol selbst und substituierte Phenole, wie Cresol, Nitrophenol, Chlorphenol und Ethylphenol; Amine, wie Di-n-butylamin, Di-sec.-butylamin, Dicyclohexylamin, Piperidin, 2-Methylpiperidin und 2,6-Dimethylpiperidin; Oxime, wie Acetonoxim, Butanonoxim, Diethylketoxim, Methylisobutylketoxim, Diisopropylketoxim, Cyclohexanonoxim, 2-Methylcyclohexanonoxim, 2,6-Dimethylcyclohexanonoxim, Acetophenonoxim; Lactame, wie ϵ -Caprolactam und CH-acide Verbindungen, wie Dialkylmalonate, Alkylacetoacetate, Acetylaceton; heterocyclische Verbindungen, wie Furfurylalkohol usw.

35

Als Komponente (e) werden vorzugsweise Oxime, wie

Acetonoxim, Butanonoxim, Diethylketoxim, Methyliso-
butylketoxim, Diisopropylketoxim, Cyclohexanonoxim,
2-Methylcyclohexanonoxim, 2,6-Dimethylcyclohexanonoxim
und Acetophenonoxim, besonders bevorzugt Butanonoxim
5 eingesetzt.

Bevor das Präpolymer (II) mit der Komponente (g) weiter
umgesetzt wird, kann es gegebenenfalls mit

10 (f) 2,0 - 400 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Präpo-
lymer (II), eines aus einem Polyisocyanat, das im
statistischen Mittel mehr als 2,0 Isocyanatgruppen
pro Molekül enthält und frei von zur Anionenbil-
15 dung befähigten sauren Gruppen ist oder aus einer
Mischung aus solchen Polyisocyanaten und der
Komponente (e) hergestellten teilblockierten
Polyisocyanates

vermischt werden.

20

Die Herstellung von teilblockierten Polyisocyanaten ist
dem Fachmann gut bekannt. Als Komponente (f) wird vor-
zugsweise ein teilblockiertes Polyisocyanat, das im
statistischem Mittel noch mindestens eine freie Iso-
25 cyanatgruppe pro Molekül enthält eingesetzt. Die
Mischung aus Präpolymer (II) und Komponente (f) kann
hergestellt werden, indem die Komponente (f) separat
hergestellt wird und mit dem Präpolymer (II) vermischt
wird. Sie wird vorzugsweise hergestellt, indem das Prä-
30 polymer (II) mit einer entsprechenden Menge eines Poly-
isocyanates, das im statistischen Mittel mehr als
2,0 Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und frei von
zur Anionenbildung befähigten sauren Gruppen ist oder
eine Mischung aus solchen Polyisocyanaten vermischt
35 wird und anschließend ein Teil der Isocyanatgruppen des
zugewetzten Polyisocyanats bzw. Polyisocyanatgemisches

in Gegenwart des Präpolymeren (II) mit dem Blockierungsmittel (e) umgesetzt wird. Das Polyisocyanat bzw. Polyisocyanatgemisch kann zur Herstellung der Mischung aus Präpolymer (II) und Komponente (f) auch schon vor
5 bzw. während der Umsetzung des Präpolymeren (I) mit der Komponente (e) zum Präpolymeren (II) bzw. dem Reaktionsgemisch aus Präpolymer (I) und Komponente (e) zugegeben werden. Diese Verfahrensweise ist jedoch, insbesondere dann, wenn die Reaktivität der Isocyanatgruppen im Präpolymeren (I) und im Polyisocyanat bzw.
10 Polyisocyanatgemisch gegenüber der Komponente (e) sehr unterschiedlich ist, weniger bevorzugt.

Polyisocyanate, die im statistischen Mittel mehr als
15 2,0 Isocyanatgruppen pro Molekül enthalten und frei von zur Anionenbildung befähigten sauren Gruppen sind, sind bekannt. Als Beispiele für derartige Polyisocyanate werden durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit
20 polyfunktionellen Polyolen oder Polyaminen erhaltene Verbindungen genannt. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von Hexamethylen-diisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylen-diisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan.

25

Das Präpolymer (II) bzw. die Mischung aus Präpolymer (II) und Komponente (f) wird in einem weiteren Reaktionsschritt mit

30

(g) einer Verbindung, die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül enthält oder einer Mischung aus solchen Verbindungen

35

zu einem Polyurethanharz umgesetzt, wobei die Komponente (g) in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß

die freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren (II) bzw. die freien Isocyanatgruppen der Mischung aus Präpolymer (II) und Komponente (f), die Aminogruppen der Komponente (g) und die Hydroxylgruppen der Komponente (g) in
5 einem Äquivalentverhältnis von 1,00:0,15 bis 5,00:0,15 bis 5,00, vorzugsweise 1,00:0,25 bis 3,00:0,25 bis 3,00, besonders bevorzugt 1,00:0,33 bis 2,00:0,33 bis 2,00 stehen. Anschließend wird das so hergestellte
10 Polyurethanharz durch zumindest teilweise Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten sauren Gruppen in ein wasserverdünnbares Polyurethanharz überführt.

Die Umsetzung mit der Komponente (g) wird nach allgemein gut bekannten Methoden der Polyurethanchemie, vorzugsweise in einem organischen Lösemittel durchgeführt.
15

Als Komponente (g) kann im Prinzip jede Verbindung, die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül enthält oder
20 eine Mischung aus solchen Verbindungen eingesetzt werden. Als Beispiele für derartige Verbindungen werden genannt:

Ethanolamin, Propandiolamin, N-Methylethanolamin, N-
25 Ethylethanolamin, N-Methylpropanolamin, N-Ethylpropanolamin, Diethanolamin, Dipropanolamin und N-Hydroxyethylaminobenzol sowie N-Hydroxyethylethyldiamin, N-Hydroxyethylpropylendiamin, N-Hydroxypropylethyldiamin, N,N'-Dihydroxyethylethyldiamin, N,N'-Dihydroxyethylpropylendiamin,
30 N,N'-Dihydroxypropylethyldiamin, N,N'-Dihydroxypropylpropylendiamin sowie ethoxyliertes N,N'-Bis (3-aminopropyl) ethyldiamin und ethoxyliertes 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin.

35

Um das auf die obenbeschriebene Art und Weise herge-

stellte Polyurethanharz in eine wasserverdünnbare Form zu überführen, wird wenigstens ein Teil der in dem Polyurethanharz enthaltenen zur Anionenbildung befähigten sauren Gruppen neutralisiert. Zur Neutralisation werden vorzugsweise flüchtige Amine eingesetzt. Hierbei sind die tertiären Amine bevorzugt, während Amoniak und primäre und sekundäre Amine weniger bevorzugt sind. Beispiele für geeignete Amine sind Trimethylamin, Triethylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin, N-Methylpiperazin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Dimethylaminopropanol, und N-Hydroxyethylpiperazin.

Der Fachmann kann unter Verwendung der auf die obenbeschriebene Art und Weise hergestellten wasserverdünnbaren Polyurethanharze unter Zuhilfenahme seines Fachwissens wäßrige Lacke formulieren, die zur Herstellung von Füllerschichten bei der Automobillackierung geeignet sind und die die obenbeschriebenen Vorteile aufweisen. Er kann dabei die erfindungsgemäß einzusetzenden wasserverdünnbaren Polyurethanharze mit anderen wasserverdünnbaren Bindemitteln, wie z.B. Polyesterharzen und/oder Aminoplastharzen und/oder Epoxidharzen und/oder Polyacrylatharzen usw. kombinieren. Beispiele für Kombinationsbindemittel (wobei unter Bindemittel sowohl "Hauptbindemittel" als auch "Vernetzungsmittel" verstanden werden), werden beispielsweise in folgenden Patentdokumenten offenbart: DE-A-40 05 961, EP-A-330 139, EP-A-339 433 und DE-A-33 18 595. Es ist bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen wäßrigen Lacke neben dem erfindungsgemäß eingesetzten wasserverdünnbaren Polyurethanharz noch ein wasserverdünnbares Polyesterharz und ggf. zusätzlich ein Aminoplastharz enthalten.

35

Dabei ist es besonders bevorzugt, das erfindungsgemäße

wasserverdünnbare Polyurethanharz in einer Menge von 30 bis 70, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, das wasserverdünnbare Polyesterharz in einer Menge von 15 bis 60, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% und das Aminoplastharz in einer Menge von 5 bis 35, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% einzusetzen, wobei die Gew.-%-Angaben auf die Gesamtmenge an wasserverdünnbarem Polyurethanharz, wasserverdünnbarem Polyesterharz und Aminoplastharz = 100 Gew.-% bezogen sind. Als Aminoplastharze werden Melamin- und/oder Benzoguanaminharze eingesetzt. Derartige Harze sind für die Lackherstellung üblich und in großer Auswahl auf dem Markt erhältlich. Die erfindungsgemäßen wäßrigen Lacke können neben den obenbeschriebenen Bindemitteln auch noch gebräuchliche Pigmente, Füllstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufshilfsmittel, Entschäumer, Katalysatoren usw. enthalten.

Die erfindungsgemäßen Lacke können nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Streichen, Tauchen, Fluten, Rakeln oder Walzen auf beliebige Substrate, wie z.B. Metalle, Kunststoffe, Holz- oder Glas, appliziert werden. Sie werden vorzugsweise durch Spritzen zur Herstellung von Füllerschichten bei der Automobillackierung eingesetzt.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

1. Herstellung von erfindungsgemäß eingesetzten wasser- verdünnbaren Polyurethanharzen

1.1 Polyurethanharz I

5

In einen trockenen Reaktionskessel mit Thermometer und Rückflußkühler werden unter Stickstoff 383,6 g einer 73 %igen Lösung eines Polyesterpolyols (Säurezahl: 3,5 bis 4,0, hergestellt aus 39,5 Gewichtsteilen dimerisierter Fettsäure (Pripol[®] 1013, Hersteller: Unichema) 21,7 Gewichstteilen Hexandiol-1,6 und 11,7 Gewichstteilen Isophthalsäure) in Methylethylketon, 26,8 g Dimethylolpropionsäure, 157,2 g Dicyclohexylmethandiisocyanat (Desmodur[®] W, Hersteller: Bayer AG) und 95,3 g Methylethylketon eingewogen und auf 78 °C erwärmt. Diese Temperatur wird so lange gehalten, bis ein NCO-Gehalt von 2,5 bis 2,6 % erreicht ist. Dann werden 17,4 g Butanonoxim zugetropft und die Reaktions-temperatur wird für weitere zwei Stunden bei 78 °C gehalten. Dann werden nacheinander 56,7 g eines trimerisierten Hexamethylendiisocyanates (Basonat[®] PLR 8638, Hersteller: BASF AG) und 17,4 g Butanonoxim zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde lang bei 78 °C gehalten worden ist, werden zur Umsetzung der noch verbliebenen NCO Gruppen 10,6 g Diethanolamin zugegeben und das Reaktionsgemisch noch so lange bei 78 °C gehalten, bis keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind. Zur Überführung des so hergestellten Polyurethanharzes in eine wasserverdünnbare Form werden bei 78 °C nacheinander 56,6 g Butyldiglykol, 15,3 g Dimethylethanolamin und 743 g destilliertes Wasser zugegeben. Aus der so erhaltenen wäßrigen Dispersion wird anschließend das Methylethylketon bei 50 bis 60 °C im Vakuum abdestilliert. Dann wird der pH-Wert der Dispersion mit Dimethylethanolamin auf 7,0 bis 7,4 und der Feststoffgehalt der Dispersion mit destilliertem Wasser

30
35

auf 41,7 Gew,-% eingestellt.

1.2 Polyurethanharz II

- 5 In einen trockenen Reaktionskessel mit Thermometer und Rückflußkühler werden unter Stickstoff 383,6 g einer 73 %igen Lösung eines Polyesterpolyols (Säurezahl: 3,5 bis 4,0, hergestellt aus 39,5 Gewichtsteilen dimerisierter Fettsäure (Pripol[®] 1013, Hersteller: Unichema)
- 10 21,7 Gewichtsteilen Hexandiol- 1,6 und 11,7 Gewichtsteilen Isophthalsäure) in Methylethylketon, 26,8 g Dimethylolpropionsäure, 157,2 g Dicyclohexylmethandiisocyanat (Desmodur[®] W, Hersteller: Bayer AG) und 95,3 g Methylethylketon eingewogen und auf 78 °C erwärmt.
- 15 Diese Temperatur wird so lange gehalten, bis ein NCO-Gehalt von 2,5 bis 2,6 % erreicht ist. Dann werden 17,4 g Butanonoxim zugetropft und die Reaktions-temperatur wird für weitere zwei Stunden bei 78 °C gehalten. Dann werden zur Umsetzung der noch verbliebenen NCO Gruppen 7,1 g Diethanolamin zugegeben und das Reaktionsgemisch noch so lange bei 78 °C gehalten, bis keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind. Zur Überführung des so hergestellten Polyurethanharzes in eine wasserverdünnbare Form werden bei 78 °C nacheinander
- 20 48,9 g Butyldiglykol, 12,0 g Dimethylethanolamin und 770 g destilliertes Wasser zugegeben. Aus der so erhaltenen wäßrigen Dispersion wird anschließend das Methylethylketon bei 50 bis 60 °C im Vakuum abdestilliert. Dann wird der pH-Wert der Dispersion mit Dimethylethanolamin auf 7,0 bis 7,4 und der Feststoffgehalt der Dispersion mit destilliertem Wasser auf 37,7 Gew,-% eingestellt.
- 30

2. Herstellung eines wasserverdünnbaren Polyesterharzes

In einen Reaktor, der mit einer Füllkörperkolonne,
einem Kolonnenkopfaufsatz und einem Kolonnenkopfthermo-
5 meter ausgestattet ist, werden unter Stickstoff 199,2 g
Isododecenylnbernsteinsäureanhydrid, 471,7 g Neopentyl-
glykol, 114,0 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid, 130,0
g Isophthalsäure und 23,0 g Toluol eingewogen und lang-
sam unter Rühren auf max. 220 ° erwärmt. Hierbei soll
10 die Kolonnenkopftemperatur 105 °C nicht übersteigen.
Die Kondensationsreaktion wird bis zu einer Säurezahl
von 10 bis 14 durchgeführt und anschließend wird das
Schleppmittel abdestilliert. Bei 160 °C werden dann
215,7 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben und bei
15 170 °C wird bis zu einer Säurezahl von 52 kondensiert.
Anschließend wird auf 120 °C abgekühlt und mit 126,6 g
Butylglykol und 68,0 g Dimethylethanolamin versetzt.
Nach Abkühlung auf eine Temperatur unter 100 °C wird
mit 1549 g destilliertem Wasser verdünnt und mit Di-
20 methylethanolamin und weiterem destilliertem Wasser auf
einen pH-Wert von 7,2 und einen Feststoffgehalt von
41,0 Gew,-% eingestellt.

25 3. Herstellung erfindungsgemäßer wäßriger Lacke

Gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Gewichtsteilen wird
die obenbeschriebene wäßrige Polyesterdispersion mit
entionisiertem Wasser, mit einer Lösung eines handels-
30 üblichen Antischaummittels auf Basis eines ungesättig-
ten verzweigten Diols, gelöst in Butyldiglykol sowie
N,N-Dimethylethanolamin versetzt und mit nachbehandel-
tem Titandioxid vom Rutiltyp und handelsüblichem, fein-
teiligen Bariumsulfat, oberflächenbehandeltem Talkum
35 und einem handelsüblichen Flammrußangepastet. Diese
Mischungen werden in eine diskontinuierliche Laborsand-

mühle gefüllt und dispergiert, bis eine Feinheit von max. 12 μm im Grindometer nach Hegmann erreicht ist.

5 Aus den Dispergiermischungen werden dann unter Zusatz der obenbeschriebenen Polyurethanharzdispersionen, niedrig molekularem, mit Methanol hochverethertem Melaminharz (Cymel[®] 301, American Cyanamid Company), einem handelsüblichen Verlaufsmittel auf Basis eines wasser-
10 verdünnbaren Acrylatharzes und Butyldiglycol wäßrige Lacke hergestellt, die mit N,N Dimethylethanolamin auf einem pH-Wert von 7,2 bis 7,5 und mit deionisiertem Wasser auf eine Spritzviskosität von 33 sec (DIN 4) eingestellt werden.

	5	10	15	20	25	30	35
	wäßriger Lack I		wäßriger Lack II				
Polyesterdispersion	21,8	21,8	21,8	21,8			
entionisiertes Wasser	11,3	11,3	11,3	11,3			
Antischaummittel	0,9	0,9	0,9	0,9			
N,N-Dimethylethanolamin	0,1	0,1	0,1	0,1			
Titandioxid	12,2	12,2	12,2	12,2			
Bariumsulfat	12,2	12,2	12,2	12,2			
Talkum	2,8	2,8	2,8	2,8			
Flammruß	0,1	0,1	0,1	0,1			
Dispergiermischung	61,4	61,4	61,4	61,4			
Polyurethanharzdispersion gemäß 1.1.	30,0	-	-	-			
Polyurethanharzdispersion gemäß 1.2.	-	33,0	-	-			
Melaminharz	3,1	3,1	3,1	3,1			
Verlaufsmittel	0,6	0,6	0,6	0,6			
Butyldiglykol	0,9	0,9	0,9	0,9			
deionisiertes Wasser	4,0	1,0	1,0	1,0			
	100,0	100,0	100,0	100,0			

4. Applikation der erfindungsgemäßen wäßrigen Lacke und Prüfung der erhaltenen Lackfilme

Die erfindungsgemäßen Lacke werden mit einer Fließbe-
5 cherpistole (Düsenöffnung 1,2 mm; Luftdruck 4,5 bar) in
zwei Kreuzgängen mit einer Zwischenablüftzeit von einer
Minute auf mit einer handelsüblichen Elektrotauch-
lackierung beschichtete phosphatierte Stahlbleche
gespritzt. Die Applikation erfolgte bei einer Lufttempe-
10 ratur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von
60 %. Die gespritzten Tafeln wurden 10 min bei 23 °C
und anschließend 10 min bei 80 °C in einem Umluftofen
abgelüftet und dann 20 min bei 160 °C in einem Umluft-
ofen eingebrannt, abgekühlt und beurteilt. Die erhalten-
15 nen Lackierungen zeigten einen sehr guten Verlauf,
deckten die Struktur der Elektrotauchlackierung sehr
gut ab und zeigten eine gute Zwischenhaftung zur
Elektrotauchlackgrundierung.

20 Um die Haftung von reaktiven Scheibenklebstoffen auf
den mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Lacken herge-
stellten Lackschichten zu prüfen, wird ein Teil der
Oberfläche der lackierten Stahlbleche unmittelbar nach
dem Abkühlen mit Tesa-Band 4657 der Firma Beiersdorf AG
25 abgeklebt. Die so behandelten Stahlbleche werden 72
Stunden bei Raumtemperatur gelagert und anschließend
dreimal mit einem handelsüblichen Decklack über-
lackiert, wobei die überlackierten Decklacke selbstver-
ständlich jeweils auch eingebrannt werden. Nach einer
30 Wartezeit von 72 Stunden wird das Klebeband im spitzen
Winkel abgezogen, wobei auf der Haftfläche keine Rück-
stände beobachtet werden. Auf die auf diese Weise frei-
gelegte Füllerschicht wird eine feuchtigkeitsreaktive
Klebmasse (Betaseal[®] L 1751, einkomponentige Scheiben-
35 verklebungs- und Dichtungsmasse auf Polyurethanbasis
von Gurit Essex) in Form einer Raupe von 10 mm Durch-

messer und mindestens 200 mm Länge aufgebracht und mit einem Spatel so auf die Lackoberfläche gepreßt, daß die Raupe noch eine Höhe von ca. 5 mm aufweist. Die so behandelten Bleche werden 7 Tage bei Normklima
5 (DIN 50014, 23/50-2) gelagert. Anschließend werden sie in mit deionisiertem Wasser angefeuchtete Watte eingepackt, mit einer Aluminiumfolie umhüllt und in eine Polyethylenfolie eingeschweißt. Die derartig verpackten Bleche werden 7 Tage lang bei 70 °C und anschließend 16
10 Stunden lang bei - 25 °C gelagert. Danach werden die Bleche, sobald sie wieder Raumtemperatur angenommen haben, ausgepackt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Schließlich wird die Haftung der Klebstoff-
15 raupe durch Anschneiden der Raupe bis auf die Haftfläche und gleichzeitiges Abziehen der Klebstoffraupe geprüft. Dabei wird eine ausgezeichnete Haftung der Klebstoffraupe auf den mit den erfindungsgemäßen Lacken hergestellten Lackierungen beobachtet.

20

5. Vergleichsversuch

Es wird ein wäßriger Lack gemäß der Offenbarung der DE-A-40 05 961 hergestellt, indem in der unter 3.
25 beschriebenen Herstellvorschrift an Stelle einer wäßrigen Dispersion eines erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanharzes 34,0 Gewichtsteile einer wäßrigen Polyurethanharzdispersion, die nach der nachfolgend beschriebenen Herstellvorschrift hergestellt wird, ein-
30 gesetzt werden. Mit dem so hergestellten wäßrigen Vergleichslack werden wie unter 4. beschrieben Lackfilme hergestellt und den unter 4. beschriebenen Prüfungen unterzogen. Dabei wird festgestellt, daß die Klebstoff-
35 Lackierung wesentlich schlechter haftet als auf der mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Lacken hergestellten

Lackierungen.

5.1 Herstellung der im Vergleichslack eingesetzten
wäßrigen Polyurethanharzdispersion

5

In einen trockenen Reaktionskessel mit Thermometer und Rückflußkühler werden unter Stickstoff 480,3 g einer 73 %igen Lösung eines Polyesterpolyols (Säurezahl: 3,5 bis 4,0, hergestellt aus 39,5 Gewichtsteilen dimerisierter Fettsäure (Pripol[®] 1013, Hersteller: Unichema) 21,7 Gewichts-
10 Gewichtsteilen Hexandiol-1,6 und 11,7 Gewichtsteilen Isophthalsäure) in Methylethylketon, 31,4 g Dimethylolpropionsäure, 169,1 g Dicyclohexylmethandiisocyanat (Desmodur[®] W, Hersteller: Bayer AG), 6,5 g Neopentylglykol und 56,2 g Methylethylketon eingewogen und auf
15 85 °C erwärmt. Diese Temperatur wird so lange gehalten, bis ein NCO-Gehalt von 1,11 % erreicht ist. Nach Abkühlen auf 78 °C wird mit 17,8 g Trimethylolpropan und 91,3 g Methylethylketon versetzt. Sobald eine mit N-
20 Methylpyrrolidon im Gewichtsverhältnis von 1:1 verdünnte Probe der Reaktionsmischung eine Viskosität zwischen 12 und 15 dPas aufweist werden 57,6 g Butyldiglykol zu dem Reaktionsgemisch gegeben und das Reaktionsgemisch noch eine Stunde lang bei 78 °C gehalten. Zur Überfüh-
25 rung des so hergestellten Polyurethanharzes in eine wasserverdünnbare Form werden 11,7 g Dimethylethanolamin und 1020 g destilliertes Wasser zugegeben. Aus der so erhaltenen wäßrigen Dispersion wird anschließend das Methylethylketon bei 50 bis 60 °C im Vakuum abdestil-
30 liert. Dann wird der pH-Wert der Dispersion mit Dimethylethanolamin auf 7,2 und der Farbstoffgehalt der Dispersion mit destilliertem Wasser auf 36,7 Gew.-% eingestellt.

Patentansprüche

1. Wäßrige, wenigstens ein wasserverdünnbares Poly-
5 urethanharz als Bindemittel enthaltende Lacke,
dadurch gekennzeichnet, daß das wasserverdünnbare
Polyurethanharz herstellbar ist, indem in einer
ersten Stufe
- 10 (a) ein Polyisocyanat oder ein Gemisch aus Poly-
isocyanaten und
- (b) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber
15 Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine
zur Anionenbildung befähigte saure Gruppe im
Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen
Verbindungen und
- (c) gegebenenfalls ein Polyester- und/oder Poly-
20 etherpolyol mit einem zahlenmittleren Moleku-
largewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch
aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpoly-
olen und
- 25 (d) gegebenenfalls ein Polyol mit einem zahlenmitt-
leren Molekulargewicht von 60 bis 399 oder ein
Gemisch aus solchen Polyolen
- zu einem isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren (I)
30 umgesetzt werden, wobei die Komponenten (a), (b),
(c) und (d) in einem solchen Mengenverhältnis mit-
einander umgesetzt werden, daß die Isocyanatgruppen
und die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen
in einem Äquivalentverhältnis von 1,04:1,00 bis
35 10,00:1,00 vorliegen und das aus (a), (b), (c), (d),
(e), (f) und (g) hergestellte Polyurethanharz eine

Säurezahl von 18 bis 70 aufweist, in einer zweiten Stufe ein Teil der im Präpolymeren (I) enthaltenen freien Isocyanatgruppen mit

- 5 (e) einem Blockierungsmittel oder einer Mischung aus Blockierungsmitteln

umgesetzt wird, so daß ein blockierte Isocyanatgruppen enthaltendes Präpolymer (II) entsteht, wobei
10 die Komponente (e) in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß das Präpolymer (II) im statistischen Mittel mindestens noch eine freie Isocyanatgruppe pro Molekül enthält, das Präpolymer (II) gegebenenfalls mit

15

- (f) 2,0 - 400 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Präpolymer (II), eines aus einem Polyisocyanat, das im statistischen Mittel mehr als 2,0 Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und
20 frei von zur Anionenbildung befähigten sauren Gruppen ist, oder aus einer Mischung aus solchen Polyisocyanaten und der Komponente (e) hergestellten teilblockierten Polyisocyanates

25 vermischt wird, das Präpolymer (II) bzw. die Mischung aus Präpolymer (II) und Komponente (f) mit

- (g) einer Verbindung, die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe und mindestens eine
30 Hydroxylgruppe im Molekül enthält oder einer Mischung aus solchen Verbindungen

zu einem Polyurethanharz umgesetzt wird, wobei die Komponente (g) in einer solchen Menge eingesetzt
35 wird, daß die freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren (II) bzw. die freien Isocyanatgruppen der

- Mischung aus Präpolymer (II) und Komponente (f), die Aminogruppen der Komponente (g) und die Hydroxylgruppen der Komponente (g) in einem Äquivalentverhältnis von 1,00:0,15 bis 5,00:0,15 bis 5,00 stehen und schließlich das so hergestellte Polyurethanharz durch zumindest teilweise Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten sauren Gruppen in ein wasserverdünnbares Polyurethanharz überführt wird.
2. Wäßrige Lacke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (a), (b), (c) und (d) in einem solchen Mengenverhältnis miteinander umgesetzt werden, daß die Isocyanatgruppen und die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen in einem Äquivalentverhältnis von 1,15:1,00 bis 6,00:1,00 vorliegen und das aus (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) hergestellte Polyurethanharz eine Säurezahl von 18 bis 35 aufweist.
3. Wäßrige Lacke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren (II) bzw. die freien Isocyanatgruppen der Mischung aus Präpolymer (II) und Komponente (f), die Aminogruppen der Komponente (g) und die Hydroxylgruppen der Komponente (g) in einem Äquivalentverhältnis von 1,00:0,25 bis 3,00:0,25 bis 3,00 stehen.
4. Wäßrige Lacke nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquivalentverhältnis 1,00:0,33 bis 2,00:0,33 bis 2,00 beträgt.
5. Verfahren zur Lackierung von Automobilkarosserien, bei dem eine Elektrotauchlackschicht, eine Füllerschicht und ein oder zwei Decklackschichten über-

5. Verfahren zur Lackierung von Automobilkarosserien, bei dem eine Elektrotauchlackschicht, eine Füllerschicht und ein oder zwei Decklackschichten übereinanderlackiert und in mehreren Einbrennschnitten nacheinander eingebrannt werden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Füllerschicht ein wäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 4 eingesetzt wird.
- 10 6. Verwendung von wäßrigen Lacken nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung der Füllerschicht in einem Verfahren nach Anspruch 5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No
PCT/EP 94/03446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/08 C08G18/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C09D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 566 953 (BAYER) 27 October 1993 see page 2, line 27 - page 5, line 25; claims 1-4; examples ---	1
A	EP,A,0 548 873 (HERBERTS) 30 June 1993 see page 2, line 34 - page 5, line 12; claim 1 ---	1
A	WO,A,91 12899 (BASF) 5 September 1991 & DE,A,40 05 961 cited in the application -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 1994

Date of mailing of the international search report

30.12.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Application No PCT/EP 94/03446

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0566953	27-10-93	DE-A- 4213527	28-10-93
		JP-A- 6017002	25-01-94
EP-A-0548873	30-06-93	DE-C- 4142816	04-03-93
		CA-A- 2086156	24-06-93
		CN-A- 1073703	30-06-93
		JP-A- 5263042	12-10-93
WO-A-9112899	05-09-91	DE-A- 4005961	29-08-91
		AT-T- 108703	15-08-94
		DE-D- 59102270	25-08-94
		EP-A- 0517707	16-12-92
		ES-T- 2061232	01-12-94
		JP-T- 5503113	27-05-93
DE-A-4005961	29-08-91	AT-T- 108703	15-08-94
		DE-D- 59102270	25-08-94
		WO-A- 9112899	05-09-91
		EP-A- 0517707	16-12-92
		ES-T- 2061232	01-12-94
		JP-T- 5503113	27-05-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 94/03446

<p>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08G18/08 C08G18/12</p>		
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p>		
<p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p>		
<p>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08G C09D</p>		
<p>Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p>		
<p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)</p>		
<p>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</p>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 566 953 (BAYER) 27. Oktober 1993 siehe Seite 2, Zeile 27 - Seite 5, Zeile 25; Ansprüche 1-4; Beispiele ---	1
A	EP,A,0 548 873 (HERBERTS) 30. Juni 1993 siehe Seite 2, Zeile 34 - Seite 5, Zeile 12; Anspruch 1 ---	1
A	WO,A,91 12899 (BASF) 5. September 1991 & DE,A,40 05 961 in der Anmeldung erwähnt -----	
<p><input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</p>		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</p>		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung 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>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p>9. Dezember 1994</p>		<p>Absenddatum des internationalen Recherchenberichts</p> <p>30. 12. 94</p>
<p>Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde</p> <p>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016</p>		<p>Bevollmächtigter Bediensteter</p> <p>Bourgonje, A</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 94/03446

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0566953	27-10-93	DE-A- 4213527	28-10-93
		JP-A- 6017002	25-01-94
EP-A-0548873	30-06-93	DE-C- 4142816	04-03-93
		CA-A- 2086156	24-06-93
		CN-A- 1073703	30-06-93
		JP-A- 5263042	12-10-93
WO-A-9112899	05-09-91	DE-A- 4005961	29-08-91
		AT-T- 108703	15-08-94
		DE-D- 59102270	25-08-94
		EP-A- 0517707	16-12-92
		ES-T- 2061232	01-12-94
		JP-T- 5503113	27-05-93
DE-A-4005961	29-08-91	AT-T- 108703	15-08-94
		DE-D- 59102270	25-08-94
		WO-A- 9112899	05-09-91
		EP-A- 0517707	16-12-92
		ES-T- 2061232	01-12-94
		JP-T- 5503113	27-05-93