

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. März 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/24779 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 18/08**,  
18/66, C09D 175/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10516

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. September 2001 (12.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 47 289.3 25. September 2000 (25.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PETZOLDT, Joachim**  
[DE/DE]; Iltsstr. 2, 40789 Monheim (DE). **MÜLLER,**  
**Heino** [DE/DE]; Otto-Müller-Str.3, 51377 Leverkusen  
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS COATINGS, WHICH DRY AT LOW-TEMPERATURES

(54) Bezeichnung: NIEDERTEMPERATUR-TROCKNENDE WÄSSRIGE BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to combinations of aqueous binding agents, which can be processed into a single component for producing a coating, which dries at a temperature of below 100 °C, can be sanded and is at the same time weather-resistant and resistant to stone-chips.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft wässrige, einkomponentig verarbeitbare Bindemittelkombinationen zur Herstellung einer unter 100 °C - trocknenden, schleifbaren und gleichzeitig steinschlagfesten und bewitterungsstabilen Beschichtung.



**WO 02/24779 A1**

**Niedertemperatur-trocknende wässrige Beschichtungen**

Die Erfindung betrifft wässrige, einkomponentig verarbeitbare Bindemittelkombinationen zur Herstellung einer unter 100°C - trocknenden, schleifbaren und gleichzeitig  
5 steinschlagfesten und bewitterungsstabilen Beschichtung, vorzugsweise in der Automobilserienlackierung und deren Herstellung und Verwendung.

In der Automobilserienlackierung hat sich ein mehrschichtiger Aufbau der Deckschichten etabliert, der in zunehmendem Maße auch unter Verwendung wässriger  
10 Beschichtungsmittel realisiert wird. Dabei werden bei solchen modernen Beschichtungen auch Forderungen an die Wirtschaftlichkeit gestellt. Ziel ist, die Beschichtungen in möglichst wenigen und möglichst kostengünstigen Einzelschritten zu applizieren.

15 Beim üblichen Lackaufbau in der Autoserienlackierung wird auf eine durch kathodische Elektrotauchlackierung (KTL) grundierte Metalloberfläche zunächst eine Steinschlagschutzschicht und eine Füllerschicht oder eine Kombination aus beiden („Steinschlagschutzfüller“) appliziert. Auf diese Schichten wird dann ein Basislack, anschließend ein Klarlack oder alternativ ein pigmentierter Decklack aufgetragen.

20 Die Steinschlagschutz- und/oder -füllerschicht sorgt für einen Ausgleich von Unebenheiten der Oberfläche und bewirkt durch eine hohe Elastizität und Deformierbarkeit eine gute Beständigkeit gegen Steinschlag. Bislang werden für diese Schicht daher weiche Polyester- oder Polyether-Polyurethane sowie Polyisocyanat- oder  
25 Melaminvernetzer eingesetzt. Vor Applikation von Basislack und Klarlack bzw. Decklack wird der Steinschlagschutzfüller eingebrannt. Dies ist notwendig, um den Decklackstand zu verbessern und die Füllerschicht vor Applikation der oberen Lackschichten anzuschleifen. Nach Aufbringen des Klarlacks bzw. Decklacks wird dann erneut eingebrannt. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass zwei aufwendige  
30 Einbrennvorgänge mit Temperaturen > 120°C notwendig sind. Bei niedrigeren Temperaturen trocknende Lacke, wie sie zum Beispiel aus Polyacrylaten formuliert

werden können, weisen nicht die geforderte Steinschlagfestigkeit auf, da sie zu spröden Filmen vernetzen.

- Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine lagerstabile, einkomponentig-verarbeitbare Lackformulierung zu finden, die neben einer guten Steinschlagfestigkeit eine gute Schleifbarkeit und Oberflächenhärte gewährleistet. Daneben soll die Beschichtung lichtecht sein, um auch im Fall mäßig deckender Deck- oder Basislacke oder an Stellen, an denen ganz auf einen pigmentierten Deck- oder Basislack verzichtet wird, eine bewitterungsstabile Beschichtung zu erzeugen. Daneben ist eine wesentliche Forderung die Haftung der Beschichtung auf verschiedenen Untergründen, wie die im Automobilbau häufig verwendeten Kunststoffe (vorbehandeltes Polypropylen oder Polyethylen, vorbehandelte Polypropylen/EPDM-Blends, Polyurethan-RIM, ABS, Polybutylenterephthalat, Polycarbonat, Polyamid, SMC, BMC und andere, sowie Blends der genannten Kunststoffe) sowie Eisen- und Nichteisenmetalle und ausgehärtete Lackschichten unterschiedlicher Bindemittelbasis. Mit Rücksicht auf die geringe Wärmeformbeständigkeit der im Automobilbau häufig verwendeten Thermoplasten (s.o.) muss eine Aushärtung/Vernetzung der Beschichtung bei Temperaturen unter 100°C möglich sein.
- Ein Lösungsvorschlag für steinschlagfeste Überzüge und/oder Füllerschichten auf Basis wässriger Bindemittel wird z.B. in der EP-A 0 330 139 beschrieben. Es wird beansprucht, dass einem OH- und COOH-funktionellen Polyester ein Polyacrylat zugemischt werden kann. Entsprechende Ausführungsbeispiele sind jedoch nicht vorhanden. Eine Pfropfcopolymerisation des Polyacrylats auf einen Polyester als Pfropfgrundlage wird ebenfalls nicht beschrieben. Die beanspruchten Dispersionen Säure-funktioneller Polyester sind bekanntermaßen schlecht lagerstabil, da sie einem raschen chemischen Abbau durch Spaltung von Esterbindungen unterliegen. (z.B. Jones, T.E.; McCarthy, J.M., J. Coatings Technol. 76 (844), S. 57 (1995)).
- So beschreibt z.B. die EP-A 0 024 727 einen Einbrennlack auf Basis einer Kombination von Epoxidharz-Phosphorsäureester, eines wasserverdünnbaren Polyesters

sowie wasserlöslicher Melaminharze. Die DE-A 4 000 748 beschreibt in Ausführungsbeispielen wässrige Automobilfüller auf Basis wasserverdünnbarer hydroxifunktioneller Polyester-Polyurethanharze, gegebenenfalls weiterer Bindemittel und wasserlöslicher Aminoharze.

5

Die hohen Anforderungen, die insbesondere die Automobilindustrie an Füllerbeschichtungen stellt, werden von diesen Beschichtungen noch nicht vollständig erfüllt. Eine Verbesserung wurde durch weiterentwickelte, Polyisocyanat-vernetzte Füllerbeschichtungen erzielt (M. Bock, H. Casselmann, H. Blum „Progress in Development of Waterborne PUR-Primers for the Automotive Industry“, Proc. Waterborne, Higher Solids and Powder Coating Symp. New Orleans 1994). Alle genannten Systeme haben jedoch den Nachteil, dass die eingesetzten wasserverdünnbaren Polyester- oder Polyester-Polyurethanharze eine beschränkte Lagerstabilität aufweisen, wenn sie für niedrigere Einbrenntemperaturen mit reaktiven Amino- und/oder Polyisocyanatharzen vernetzt werden.

10

15

EP-A 0 980 880 beschreibt steinschlagfeste, physikalisch trocknende Überzüge hergestellt unter Verwendung von Polyacrylat-Dispersionen in Kombination mit Polyurethan-Dispersionen. Diese Überzüge weisen allerdings eine unzureichende Schleifbarkeit auf.

20

WO PCT/00/01205 beschreibt steinschlagfeste physikalisch trocknende Überzüge hergestellt unter Verwendung von Polyacrylat-Dispersionen. Diese Kombinationen weisen allerdings Schwächen in der Steinschlagfestigkeit bei Temperaturen unter 0°C auf.

25

Der vorliegenden Erfindung lag daher auch die Aufgabe zugrunde, lagerstabile wässrige, colöserarme, einkomponentige, lichtechte Lacksysteme bereitzustellen, die eine verbesserte Schleifbarkeit und gute Steinschlagbeständigkeit bei Einbrenntemperaturen < 100°C aufweisen. Daneben soll das Beschichtungssystem Haftung auf verschiedenen im Automobilbau verwendeten Untergründen bieten.

30

Überraschend wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann durch Verwendung einer Kombination aus speziellen harten und hochelastischen wässrigen Polyurethan-Dispersionen, die nahezu keine freien OH-Gruppen aufweisen und hochreaktiven wasserverdünnbaren Melaminharzen. Die Abgrenzung zwischen harten und weichen Dispersionen kann über die Pendelhärte der durch physikalische Trocknung gewonnenen Filme erfolgen. Die harte PUR-Dispersion A wird durch eine Pendelhärte nach König (DIN 53157) von  $> 90$  s charakterisiert, während die weiche PUR-Dispersion B durch eine Pendelhärte von  $< 90$  s charakterisiert wird.

10

In der Lackformulierung, die eine für Automobil-Füller übliche Pigmentierung und Additivierung enthält, werden nun die Bindemittelanteile wie folgt kombiniert:

Von Dispersion A werden 20 – 90 Gew.%, vorzugsweise jedoch 40 – 70 Gew.% eingesetzt. Von Dispersion B werden 10 – 80 %, vorzugsweise 30 – 60 Gew.% hinzugesetzt. Darüber hinaus wird für die Vernetzung ein reaktives Melaminharz in einem Anteil von 0 – 30 Gew.%, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Gew.% hinzugefügt. Die Anteile der 3 Harzkomponenten ergänzen sich zu 100% Bindemittelanteil.

Besonders geeignet für solche Kombinationen sind Polyurethan-Dispersionen analog WO PCT/00/01205 als hochelastische Komponente und Polyurethan-Dispersionen analog EP-A 0 269 972 als harte Komponente. Die zitierte Patentliteratur beschreibt die Herstellung der Polyurethan-Dispersionen im sogenannten Acetonverfahren. Analog zusammengesetzte Dispersionen, die im sogenannten Schmelzdispergiervverfahren hergestellt werden, sind ebenfalls für die Anwendung geeignet. Vorzugsweise werden die Dispersionen mit tertiären Aminen wie z.B. Triethylamin, Di-isopropylethyl-amin, Morpholin neutralisiert. Wahlweise werden diese Bindemittel mit wasserverdünnbaren Aminoharzen mit einer der Einbrenntemperatur angepassten Reaktivität kombiniert (z.B. Cymel<sup>®</sup> 327, 328 – Cytec Industries B.V., Rotterdam, Niederlande, Maprenal<sup>®</sup> VMF 3921 W – Vianova Resins GmbH und Co. KG, Frankfurt, DE).

## **Beispiele**

### **Beispiel 1**

- 5 Wasserverdünnbare OH-Gruppen-haltige, fettsäuremodifizierte Polyester-Polyurethan-Dispersion in Kombination mit reaktivem Melaminharz (Bayhydrol® FT 145 (Bayer AG, Leverkusen, DE)/ Cymel® 328 (Cytec Industries B.V., Rotterdam, Niederlande)
- 10 35,8 g einer nachstehend aufgeführten Pigment-Anreibepaste werden mit 50,8 g einer 45 %-igen fettsäuremodifizierten Polyester-Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® FT 145) und 3,0 g eines 85 %-igen handelsüblichen wässrigen Melaminharzes (Cymel® 328) verrührt und mit 10,4 g dest. Wasser auf eine Spritzviskosität von ca. 17 s ISO-Cup 5 mm verdünnt.

15

### **Beispiel 2**

- Wasserverdünnbare, OH-Gruppen-arme harte Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® PR 135, Bayer AG, Leverkusen, DE) in Kombination mit einer elastischen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139.
- 20

- Diese elastische Polyurethan-Dispersion besteht aus 272 g eines aliphatischen Polycarbonatdiols (Desmophen 2020®, Bayer AG, Leverkusen, DE, Molgewicht 2000), 272 g eines Polyesterdiols auf Basis Adipinsäure, Hexandiol, Neopentylglykol (Molgewicht 1700) und 26,8 g Dimethylolpropionsäure, die unter Stickstoffatmosphäre eingewogen und auf 65°C aufgeheizt werden. Anschließend werden 11,3 g Trimethylolpropan, 250 g Aceton, 106,6 g Isophorondiisocyanat, 75,9 g Hexamethylen-diisocyanat und 0,025 % Dibutylzinndilaurat zugegeben und solange auf Rückflusstemperatur erhitzt bis der theoretische NCO-Wert erreicht bzw. leicht unterfahren wird. Nach Abkühlung auf 45°C werden 17,2 g Triethylamin (Neutralisationsgrad 85 %) und 1150 g destilliertes Wasser zugegeben und bei 40 bis 50°C solange ge-
- 25
- 30

rührt bis keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind. Das Aceton wird daraufhin destillativ entfernt. Die resultierende sehr feinteilige elastische Polyurethandispersion hat einen Festkörpergehalt von ca. 40 % mit einem pH-Wert von ca. 7,7 und einer Viskosität von ca. 7800 mPa.s/23°C.

5

34,5 g der wie im Beispiel 1 verwendeten Pigment-Anreibepaste werden mit 34,9 g einer 35 %-igen Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® PR 135) und 30,6 g der 40 %-igen vorstehend beschriebenen elastischen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 mittels Rührer vermischt.

10

### **Beispiel 3**

Wasserverdünnbare OH-Gruppen- arme harte Polyurethan-Dispersion in Kombination mit reaktivem Melaminharz (Bayhydrol® PR 135 / Cymel® 328)

15

34,4 g der wie im Beispiel 1 verwendeten Pigment-Anreibepaste werden mit 62,7 g einer 35 %-igen Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® PR 135) und 2,9 g eines 85 %-igen handelsüblichen wässrigen Melaminharzes (Cymel® 328) verrührt.

20

### **Beispiel 4**

Wasserverdünnbare OH-Gruppen-arme elastische Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 in Kombination mit reaktivem Melaminharz (Cymel® 328)

25

37,3 g der oben genannten Pigment-Anreibepaste werden mit 59,5 g der 40 %-igen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 (s. vorstehendes Beispiel 2) und 3,1 g eines 85 %-igen handelsüblichen wässrigen Melaminharzes (Cymel® 328) verrührt.

**Beispiel 5**

Wasserverdünnbare OH-Gruppen- arme harte Dispersion (Bayhydrol® PR 135) und elastische Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 im Verhältnis 1:1 in Kombination mit reaktivem Melaminharz (Cymel® 328)

35,8 g der wie im Beispiel 1 verwendeten Pigment-Anreibepaste werden mit 32,6 g einer 35 %-igen Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® PR 135), 28,6 g einer 40 %-igen elastischen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 (s. vorstehendes Beispiel 2) und 3,0 g eines 85 %-igen handelsüblichen wässrigen Melaminharzes (Cymel® 328) mittels Rührer innig vermischt.

**Pigment-Anreibepaste für Lack-Beispiele 1-5**

Eine vordispersierte Aufschlämmung, bestehend aus 10,8 g 70 %-iges wasserverdünnbares Polyester-Harz (Bayhydrol® D 270), 21,1 g dest. Wasser, 1,5 g 10 %-iges Dimethylethanolamin in Wasser sowie 2,8 g handelsübliche Benetzungsmittel, 27,7 g Titandioxid (Tronox® R-FD-I, Kerr McGee Pigments GmbH und Co. KG, Krefeld, DE), 0,3 g Eisenoxidschwarz (Bayferrox® 303 T Bayer Ag, Leverkusen, DE)), 27,9 g Bariumsulfat (Blanc fixe Micro, Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, DE), 6,8 g Talkum (Micro Talc IT Extra, Norwegian Talc, Frankfurt, DE) und 1,0 g Antiabsetzmittel (Aerosil® R 972, Degussa-Hüls AG, Frankfurt, DE), wird 30 Minuten in einer handelsüblichen Perlmühle unter Kühlung zu einer Paste vermahlen.

Hieraus resultieren Lacksysteme mit einem Bindemittel-Pigment/Füllstoff-Verhältnis von ca. 1:1) und nachstehenden Bindemittel-Kombinationen, Festkörpergehalten in Gewichtsteilen (Gew. Tle.) sowie Auslaufzeiten im ISO-5 mm Becher sofort und nach Lagerung von 7 d bei 40°C.



<u>Lackbeispiel</u>	1	2	3	4	5
<b>Bindemittel – Festharze (Gew. Tle.)</b>					
OH-Polyester	90,0	-	-	-	-
PUD, hart, OH- arm	-	50,0	90,0	-	45,0
PUD, elast., OH- arm	-	50,0	-	90,0	45,0
Melamin	10,0	-	10,0	10,0	10,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Festkörpergehalt	50,9 %	49,1 %	48,9 %	53,1 %	50,9 %
Auslaufzeit ISO 5 mm	17 s	12 s	15 s	13 s	12 s
Auslaufzeit n. 7 d 40°C	24 s	12 s	13 s	13 s	12 s

Diese Lacke werden mittels Fließbecher-Spritzpistole mit einer Düse Durchmesser /  
 1,5 mm und einem Zerstäuberdruck von 5 Bar auf die nachstehenden Substrate in  
 5 einer resultierenden Trockenfilmstärke von 25-35 µm aufgetragen. Die Nasslack-  
 filme werden 5 Minuten bei 23°C abgelüftet und anschließend in einem Umluftofen  
 eingebrannt. Die Substrate sind im Fall der Prüfungen von Pendelhärte und Glanz  
 Glasplatten, im Fall Haftung/Gitterschnitt, Erichsen-Tiefung und Schleifbarkeit  
 entfettete Stahlbleche sowie bei den Steinschlagprüfungen KTL-beschichtete Stahl-  
 10 bleche, die in der Automobil-Produktion verwendet werden.

Folgende Prüfergebnisse werden erzielt:

<u>Lackbeispiel</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
---------------------	----------	----------	----------	----------	----------

**Einbrennbedingung Füller : 10 min RT und 30 min 90°C**

Pendelhärte	21 s	54 s	108 s	30 s	65 s
Glanz 60°	93 %	51 %	51 %	56 %	53 %
Erichsentiefung	10 mm	10 mm	10 mm	10 mm	10 mm
Gitterschnitt (0-5)	0	1	0	0	0
Schleifbarkeit, nass (1-4)	3	2-3	1	2-3	1-2

Steinschlagteste

- 5 Aufbau: KTL-Blech, Füller (10 min RT und 30 min 90°C), Wasser-Base-Coat „schwarz metallic“ (15 µm, 10 min 80°C), 2K-Acrylic-Klarlack (40 µm, 30 min 90°C)

A) VDA-Beschuss, 2mal 500 g; 1,5 Bar

Zwischenhaftung KTL / Füller (1-3)	2	2-3	2	1	1
Zwischenhaftung Füller/Decklack (1-3)	1	1	1	1	1
Steinschlagergebnis (1-10)	1	2	2-3	1	1

- 10 B) BMW-Keil bei RT und – 30°C

Abplatzung v. Blech RT / - 30°C	0 / 1 mm	0 / 0	0 / 2 mm	0 / 0	0 / 0
------------------------------------	----------	-------	----------	-------	-------

Pendelhärte: Schwingungsversuch nach König DIN 53 157

Glanzmessung 60° nach DIN EN ISO 2813

Erichsentiefung nach DIN EN ISO 1520

- 15 Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409

Schleifbarkeit in Anlehnung an VW-Spezifikation, nass von Hand mit Schleifpapier mit genormter Korngröße 320 – 400, Index 1 – 4 ( 1= durch Wasserstrahl völliges Entfernen des Schleifstaubes aus dem Schleifpapier, 4= nicht schleifbar)

- 5 Steinschlagtest VDA in Anlehnung an VW-Spezifikation mit 2mal 500 g Stahlschrot bei 1,5 Bar Luftdruck beschossen. Index 1 - 10 (1 = keine Durchschüsse, 10 = sehr große und viele Abplatzungen vom Blech)

Zwischenhaftung, Index 1-3 (1 = gut, 3 = keine Haftung)

10

Steinschlagtest in Anlehnung an BMW-Spezifikation mit Einzelschlagprüfgerät ESP 10 von Byk bei 3 Bar Prüfdruck. Bestimmung der Trennebene in mm vom Stahlblech.

- 15 Die Resultate stellen dar, dass im Beispiel 1 erwartungsgemäß keine ausreichende Lagerstabilität durch das Vorhandensein von OH-Gruppen-haltiger Polyester-Dispersion und hochreaktivem Melaminharz gewährleistet ist. Günstiger verhält sich die Stabilität mit Melaminharz in den Beispielen 3-5, wenn OH-Gruppen-arme Polyurethan-Dispersionen eingesetzt werden. Die gewünschte Härte des Lackfilms kann
- 20 durch den Anteil der OH-gruppen-armen harten und weichen Dispersionen in der Formulierung eingestellt werden. Ein gutes Resultat hinsichtlich Stabilität, Schleifbarkeit und Schlagfestigkeit zeigt das erfindungsgemäße Beispiel 5. Ohne Melaminharz sind diese Mischungen ebenfalls stabil und verwendbar.

**Patentansprüche**

1. Lagerstables wässriges, einkomponentig verarbeitbares, unterhalb von 100°C härtpbares, steinschlagresistentes und schleifbares Überzugsmittel  
5 bestehend aus einer für Automobil-Serienfüller üblichen Pigmentierung und Additivierung sowie Bindemitteln bestehend aus den Polyurethan-Dispersionen A und B, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die PUR-Dispersion A nach physikalischer Trocknung eine Pendelhärte nach DIN 53 157 von > 90 s ergibt und die PUR-Dispersion B nach physikalischer Trocknung eine  
10 Pendelhärte (DIN 53 157) von < 90 s aufweist sowie einem handelsüblichen hochreaktiven Melaminharz.
2. Überzugsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethan-Dispersionen einen Hydroxylgruppengehalt von 0 – 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0 - 0,5 Gew.-% bezogen, auf Festharz aufweisen.  
15
3. Überzugsmittel gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindemittel-Festharzanteile des Überzugsmittels zusammengesetzt sind aus  
20 PUR-Dispersion A  
20 – 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 – 70 Gew.-% Feststoffgehalt,  
PUR-Dispersion B  
10 – 80 Gew.-% vorzugsweise 30 – 60 Gew.-% Feststoffgehalt  
25 sowie  
reaktivem Aminoharz-Vernetzer  
0 – 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 – 20 Gew.-%.

wobei sich die Anteile der drei Komponenten in der Lackrezeptur zu 100 Gew.-% addieren.

- 5           4.    Verwendung der Überzugsmittel gemäß Ansprüchen 1 bis 3 als schleifbare, steinschlagfeste Beschichtung von Kraftfahrzeugteilen aus Metallen und Kunststoffen.
5.    Verwendung gemäß Anspruch 4 nach in der Automobil-Industrie üblichen Vorbehandlung des Untergrundes.
- 10          6.    Verwendung gemäß Ansprüchen 4 und 5 unter Härtung des resultierenden Überzüge bei  $\leq 100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise während 20 – 40 Minuten bei 60  $100^{\circ}\text{C}$ .

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/10516

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G18/08 C08G18/66 C09D175/04

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 7 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 58 818 A (BAYER AG) 29 June 2000 (2000-06-29) page 2, line 3 - line 58 page 5, line 6 - line 33 example A	1,3,4,6
A	US 5 569 707 A (BLUM HARALD ET AL) 29 October 1996 (1996-10-29) column 14 -column 15; example 2 claims 1,10,11 column 1, line 35 -column 2, line 39	1,3
A	US 5 126 393 A (BURGDOERFER HANS-HERIBERT ET AL) 30 June 1992 (1992-06-30) column 2, line 16 -column 3, line 23 examples 1-3	1,3-5



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

22 January 2002

Date of mailing of the international search report

01/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10516

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19858818	A	29-06-2000	DE 19858818 A1	29-06-2000
			AU 1972800 A	12-07-2000
			AU 1973000 A	12-07-2000
			CZ 20012260 A3	12-09-2001
			CZ 20012272 A3	12-09-2001
			WO 0037519 A1	29-06-2000
			WO 0037523 A1	29-06-2000
			EP 1144472 A1	17-10-2001
			EP 1144474 A1	17-10-2001
US 5569707	A	29-10-1996	DE 4406159 A1	31-08-1995
			AT 174355 T	15-12-1998
			CA 2143026 A1	26-08-1995
			DE 59504453 D1	21-01-1999
			EP 0669352 A1	30-08-1995
			ES 2124444 T3	01-02-1999
			JP 7247333 A	26-09-1995
US 5126393	A	30-06-1992	DE 3936288 A1	02-05-1991
			AT 93873 T	15-09-1993
			CA 2026499 A1	02-05-1991
			DE 59002551 D1	07-10-1993
			EP 0427028 A1	15-05-1991
			ES 2059949 T3	16-11-1994
			JP 2888959 B2	10-05-1999
			JP 3162469 A	12-07-1991
			KR 190781 B1	01-06-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/E P 01/10516

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/66 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 58 818 A (BAYER AG) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 58 Seite 5, Zeile 6 - Zeile 33 Beispiel A	1,3,4,6
A	US 5 569 707 A (BLUM HARALD ET AL) 29. Oktober 1996 (1996-10-29) Spalte 14 -Spalte 15; Beispiel 2 Ansprüche 1,10,11 Spalte 1, Zeile 35 -Spalte 2, Zeile 39	1,3
A	US 5 126 393 A (BURGDOERFER HANS-HERIBERT ET AL) 30. Juni 1992 (1992-06-30) Spalte 2, Zeile 16 -Spalte 3, Zeile 23 Beispiele 1-3	1,3-5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Januar 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/02/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10516

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19858818 A	29-06-2000	DE 19858818 A1	29-06-2000
		AU 1972800 A	12-07-2000
		AU 1973000 A	12-07-2000
		CZ 20012260 A3	12-09-2001
		CZ 20012272 A3	12-09-2001
		WO 0037519 A1	29-06-2000
		WO 0037523 A1	29-06-2000
		EP 1144472 A1	17-10-2001
		EP 1144474 A1	17-10-2001
US 5569707 A	29-10-1996	DE 4406159 A1	31-08-1995
		AT 174355 T	15-12-1998
		CA 2143026 A1	26-08-1995
		DE 59504453 D1	21-01-1999
		EP 0669352 A1	30-08-1995
		ES 2124444 T3	01-02-1999
		JP 7247333 A	26-09-1995
US 5126393 A	30-06-1992	DE 3936288 A1	02-05-1991
		AT 93873 T	15-09-1993
		CA 2026499 A1	02-05-1991
		DE 59002551 D1	07-10-1993
		EP 0427028 A1	15-05-1991
		ES 2059949 T3	16-11-1994
		JP 2888959 B2	10-05-1999
		JP 3162469 A	12-07-1991
		KR 190781 B1	01-06-1999