

(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  
8. September 2017 (08.09.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/148796 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C09D 175/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2017/054203
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
23. Februar 2017 (23.02.2017)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
16157995.8 1. März 2016 (01.03.2016) EP
- (71) **Anmelder:** **BASF COATINGS GMBH** [DE/DE];  
Glasuritstrasse 1, 48165 Münster (DE).
- (72) **Erfinder:** **CORTEN, Cathrin**; Wasserstr. 11, 59423 Unna (DE). **EIERHOFF, Dirk**; Kleine Breikamp 114, 48163 Muenster (DE). **SCHNIEDERS, Britta**; Koenigstrasse 6 a, 49716 Meppen (DE). **FREITAG, Nicole**; Deermannstrasse 9, 48163 Muenster (DE). **GRUMPE, Heinz-Ulrich**; Korte Ossenbeck 3, 48151 Muenster (DE). **VIENENKOETTER, Mechthild**; Altenhammstr. 3, 59387 Ascheberg (DE). **NICKOLAUS, Ralf**; Riether Strasse 71e, 48317 Drensteinfurt (DE).
- (74) **Anwalt:** **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, G-FLP – C006, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



**WO 2017/148796 A1**

(54) **Title:** AQUEOUS DISPERSIONS CONTAINING POLYMERIZATES PRODUCED IN MULTIPLE STAGES AND COATING AGENT COMPOSITIONS CONTAINING SAME

(54) **Bezeichnung :** WÄSSRIGE DISPERSIONEN ENTHALTEND MEHRSTUFIG HERGESTELLTE POLYMERISATE SOWIE DIESE ENTHALTENDE BESCHICHTUNGSMITTELZUSAMMENSETZUNGEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to aqueous dispersions containing polymerizates, produced in multiple stages, of olefinically unsaturated compounds and the production thereof and the use thereof, in particular in the field of automotive painting.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen enthaltend mehrstufig hergestellte Polymerisate von olefinisch ungesättigten Verbindungen, sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere auf dem Gebiet der Automobillackierung.

## **Wässrige Dispersionen enthaltend mehrstufig hergestellte Polymerisate sowie diese enthaltende Beschichtungsmittelzusammensetzungen**

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen enthaltend mehrstufig hergestellte Polymerisate von olefinisch ungesättigten Verbindungen, sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere auf dem Gebiet der Automobillackierung.

### **Stand der Technik**

Aus dem Stand der Technik sind Polymere bekannt, die als Bindemittel für die Automobillackierung verwendet werden können. Ein solches Bindemittel muss eine Vielzahl von Eigenschaften erfüllen. So muss es in mehrschichtigen modernen Lackaufbauten, wie sie in der Automobilindustrie eingesetzt werden, verwendet werden können.

Aus dem Stand der Technik (vgl. z.B. die deutsche Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 17, Zeile 37, bis Seite 19, Zeile 22, oder das deutsche Patent DE 100 43 405 C1, Spalte 3, Absatz [0018], und Spalte 8, Absatz [0052], bis Spalte 9, Absatz [0057], in Verbindung mit Spalte 6, Absatz [0039], bis Spalte 8, Absatz [0050]) ist das folgende Verfahren bekannt, bei dem

- (1) ein pigmentierter wässriger Basislack auf ein Substrat aufgebracht wird,
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird,
- (3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend
- (4) die Basislackschicht zusammen mit der Klarlackschicht gehärtet wird

und so ein mehrschichtiger Lackaufbau erhalten wird.

Dieses Verfahren wird beispielsweise in großem Umfang sowohl für die Erstlackierung (OEM) von Automobilen sowie der Lackierung von Metall- und Kunststoffanbauteilen eingesetzt.

Die so erhaltene mehrschichtige Lackierung muss eine Vielzahl von Eigenschaften erfüllen.

5 Kommt es zu Beschichtungsfehlern, werden die Karossen ein zweites Mal mit dem Basislack und Klarlack gemäß oben genannten Verfahren beschichtet. Hierbei kann bei der OEM-Automobilreparaturlackierung der gleiche Lack wie bei der ersten Beschichtung verwendet werden. Es kann allerdings auch ein Klarlack, der nicht bei hohen Temperaturen (etwa 140 °C), sondern schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen (etwa 80 °C) aushärtet, verwendet werden. Die dabei resultierende  
10 Lackierung muss den hohen Ansprüchen der Automobilindustrie in Bezug auf Aussehen und Beständigkeit entsprechen, besonders die Haftung zwischen dem bei der Reparaturlackierung eingesetzten Basislack und der Erstlackierung kann problematisch sein.

15 Ein seit vielen Jahren im Stand der Technik bekanntes Polymer, welches bis heute hohe Relevanz als Bindemittel in der Automobilserienlackierung hat, ist ein aus der WO 92/15405 bekanntes Polyurethan. Dieses Bindemittel wird mit dem Zweck eingesetzt die Reparaturhaftung zu verbessern und kann deshalb als Referenz für Haftungseigenschaften dienen.

20

Hong, Kim, Kim und Park beschreiben in dem Korea Polymer Journal (Korea Polym. J., Vol. 7, No. 4, S. 213-222) mehrstufig aufgebaute Polymerisate zum Einsatz als Bindemittel in Metallic-Lackierungen. Diese werden über einen Prozess hergestellt, bei dem die erste Stufe des Polymerisats durch einen Batch-Prozess hergestellt wird  
25 und die zweite und dritte Stufe jeweils als verhungerte Polymerisation durchgeführt werden.

## **Aufgabe**

30 Der vorliegenden Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, ein Polymerisat zur Verfügung zu stellen, mit Hilfe dessen sich Beschichtungen herstellen lassen, die die oben beschriebenen Probleme lösen.

Hierunter ist eine Haftungsverbesserung sowohl bei der Lackierung von Metall- und Kunststoffsubstraten als auch insbesondere bei der Autoreparaturlackierung zu verstehen, sowohl für den Fall von OEM-Klarlacken mit einer Einbrenntemperatur von in der Regel etwa 140°C, als auch für den Fall von Reparaturklarlacken mit einer Einbrenntemperatur von in der Regel etwa 80°C. Bei der Haftungsverbesserung steht die verbesserte Haftung zwischen Basislack und Erstlackierung im Vordergrund. Diese soll vor allem für den Einsatz in der OEM-Automobilreparaturlackierung verbessert werden.

Die Haftungsproblematik ist insbesondere dann eklatant, wenn die beschichteten Substrate der Witterung ausgesetzt sind. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit auch darin, ein Polymerisat für Beschichtungen zur Verfügung zu stellen, die auch nachdem sie der Witterung ausgesetzt waren, noch hervorragende Haftungseigenschaften besitzen.

Nach Bewitterung treten oft weitere Probleme, insbesondere Blasen und Quellungen auf. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand also ferner darin, dass Auftreten von Blasen und Quellungen zu verhindern oder zu reduzieren.

Neben den beschriebenen Haftverbesserungen lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Polymerisate bereitzustellen, die beim Einsatz in Beschichtungsmitteln verbesserte Eigenschaften hinsichtlich der Lagerungsstabilität der Beschichtungsmittel verglichen mit dem Stand der Technik zeigen.

Eine weitere Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, war es, ein Polymerisat bereitzustellen, das bei Einsatz in Beschichtungsmitteln die Anforderungen der Automobilserienlackierung hinsichtlich zu erreichendem Flop bei Effekt-Lackierungen, hinsichtlich ausreichend hohem Festkörper zur Erlangung ausreichend hoher Schichtdicken, sowie hinsichtlich einer Viskosität, die eine Verarbeitung mittels elektrostatischer und/oder pneumatischer Applikation erlaubt, erfüllt.

## Lösung der Aufgabe

Es hat sich gezeigt, dass die oben beschriebene Aufgabe durch eine wässrige Dispersion, enthaltend mindestens ein Polymerisat gelöst werden kann, welche  
5 herstellbar ist durch

- i. Polymerisation einer Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren A durch Emulsionspolymerisation in Wasser unter Verwendung mindestens eines Emulgators und mindestens eines wasserlöslichen  
10 Initiators, wobei  
ein aus den Monomeren A hergestelltes Polymer eine Glasübergangstemperatur von 10 bis 55 °C hat,
- ii. Polymerisation einer Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren B durch Emulsionspolymerisation in Wasser unter Verwendung  
15 mindestens eines Emulgators und mindestens eines wasserlöslichen Initiators in Gegenwart des unter i. erhaltenen Polymerisats,  
wobei  
in der Reaktionslösung eine Konzentration der Monomere von 6,0 Gew.-% während der gesamten Reaktionsdauer nicht überschritten  
20 wird, und  
die Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren B mindestens ein mehrfach olefinisch ungesättigtes Monomer enthält,
- iii. Polymerisation einer Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren C durch Emulsionspolymerisation in Wasser unter Verwendung  
25 mindestens eines Emulgators und mindestens eines wasserlöslichen Initiators in Gegenwart des unter ii. erhaltenen Polymerisats,  
wobei  
in der Reaktionslösung eine Konzentration der Monomere von 6,0 Gew.-%, während der gesamten Reaktionsdauer nicht überschritten  
30 wird, und
- iv. Einstellung des pH-Werts der Reaktionslösung auf einen pH-Wert von 6,5 bis 9,0,

dadurch gekennzeichnet, dass

- 5 a. die Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren A von 0 Gew.-% bis weniger als 50,0 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere mit einer Löslichkeit in Wasser von < 0,5 g/l bei 25°C, enthält,  
in der Reaktionslösung aus Stufe i. eine Konzentration der Monomere A von 6,0 Gew.-% nicht überschritten wird,  
und das resultierende Polymerisat nach der Stufe i. eine Teilchengröße von 20 bis 110 nm, hat,
- 10 b. ein aus den Monomeren B hergestelltes Polymer eine Glasübergangstemperatur von -35 bis 12 °C hat, und  
das resultierende Polymerisat nach der Stufe ii. eine Teilchengröße von 130 bis 200 nm hat,
- 15 c. ein aus den Monomeren C hergestelltes Polymer eine Glasübergangstemperatur von -50 bis 15 °C hat, und  
das resultierende Polymerisat nach der Stufe iii. eine Teilchengröße von 150 bis 280 nm hat.

20 Die neue wässrige Dispersion enthaltend mindestens ein Polymerisat wird in der Folge auch als erfindungsgemäße wässrige Dispersion bezeichnet. Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion gehen aus der folgenden Beschreibung sowie den Unteransprüchen hervor.

25 Das zuvor beschriebene Polymerisat ist ein sog. Saat-Kern-Schale-Polymerisat und wird in dieser Anmeldung auch als Saat-Kern-Schale-Acrylat bezeichnet.

30 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein pigmentierter wässriger Basislack enthaltend die erfindungsgemäße wässrige Dispersion als Bindemittel sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion in wässrigen Basislacken zur Haftungsverbesserung. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung auf einem Substrat sowie eine nach dem genannten Verfahren hergestellte Mehrschichtlackierung. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur

Reparatur von Fehlstellen von Mehrschichtlackierungen, bei dem der erfindungsgemäße Basislack eingesetzt wird.

Der Begriff „enthaltend“ im Sinne der vorliegenden Erfindung im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion hat in einer bevorzugten Ausführungsform die Bedeutung „bestehend aus“. Der Begriff „enthaltend“ im Sinne der vorliegenden Erfindung im Zusammenhang mit dem wässrigen Basislack hat in einer bevorzugten Ausführungsform die Bedeutung „bestehend aus“. Dabei können hinsichtlich der erfindungsgemäßen wässrigen Basislacke in dieser bevorzugten Ausführungsform eine oder mehrere der weiter nachstehend genannten optional in dem erfindungsgemäßen wässrigen Basislack enthaltenen Komponenten im wässrigen Basislack enthalten sein. Alle Komponenten können dabei jeweils in ihren nachstehend genannten bevorzugten Ausführungsformen in dem erfindungsgemäßen wässrigen Basislack enthalten sein.

Unter wässrig in Bezug auf die wässrigen Dispersionen ist eine Dispersion zu verstehen, die einen signifikanten Anteil Wasser enthält. Bevorzugt ist „wässrig“ in diesem Zusammenhang im Rahmen der vorliegenden Erfindung so zu verstehen, dass die Dispersion einen Anteil von mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der enthaltenen Lösemittel (das heißt Wasser und organische Lösemittel), aufweist. Besonders bevorzugt beträgt der Anteil an Wasser 40 bis 99 Gew.-%, insbesondere 50 bis 98 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der enthaltenen Lösemittel.

Der Begriff (Meth)acrylat soll im Folgenden sowohl Acrylat als auch Methacrylat bezeichnen.

Für Normen, beispielsweise DIN-Normen, für die keine Version bzw. kein Erscheinungsjahr explizit angegeben ist, gilt die am Einreichungstag gültige Version, oder sofern am Einreichungstag keine gültige Version existiert, die letzte gültige Version der Norm.

## Die wässrige Dispersion

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen werden durch mehrstufige radikalische Emulsionspolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in Wasser hergestellt.

5

Für die radikalische Emulsionspolymerisation wird mindestens ein Polymerisationsinitiator benötigt. Bei dem verwendeten Polymerisationsinitiator muss es sich um einen wasserlöslichen Initiator handeln. Bevorzugt wird ein Initiator ausgewählt aus der Liste Kalium-, Natrium- oder Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, 2,2'-Azobis(2-amidoisopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis-(4-cyanopentansäure) oder Mischungen der vorgenannten, z.B. Wasserstoffperoxid und Natriumpersulfat, und Redox-Initiatorsystemen verwendet.

15

Für alle Stufen i), ii) und iii) der Emulsionspolymerisationen wird jeweils mindestens ein Polymerisationsinitiator benötigt. Der mindestens eine Polymerisationsinitiator in den jeweiligen Stufen i), ii) und iii) der Emulsionspolymerisation wird unabhängig von den Polymerisationsinitiatoren der anderen Stufen ausgewählt. Bevorzugt wird in den jeweiligen Stufen i), ii) und iii) der Emulsionspolymerisation der gleiche Polymerisationsinitiator verwendet.

20

Unter Redox-Initiatorsystemen sind solche Initiatoren zu verstehen, die mindestens eine peroxidhaltige Verbindung in Kombination mit einem Redox-Coinitiator z. B. reduzierend wirkenden Schwefelverbindungen, beispielsweise Bisulfite, Sulfite, Thiosulfate, Dithionite oder Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen, Natriumhydroxymethansulfinat-Dihydrat und/oder Thioharnstoff, enthalten. So kann man Kombinationen von Peroxodisulfaten mit Alkalimetall- oder Ammoniumhydrogensulfiten einsetzen, z. B. Ammoniumperoxodisulfat und Ammoniumdisulfid. Das Gewichtsverhältnis von peroxidhaltigen Verbindungen zu den Redox-Coinitiatoren beträgt vorzugsweise 50 : 1 bis 0,05 : 1. In Kombination mit den Initiatoren bzw. den Redoxinitiatorsystemen können zusätzlich Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden, wie z. B. Eisen-

30



, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Kupfer-, Vanadium, oder Chromsalze, wie Eisen-II-sulfat, Kobalt- II-chlorid, Nickel-II-sulfat, Kupfer-I-chlorid, Mangan-II-acetat, Vanadium-III-acetat, Mangan-II-chlorid. Bezogen auf die Monomere werden diese Übergangsmetallsalze üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 1000 ppm eingesetzt. So  
5 kann man Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit Eisen-II-Salzen einsetzen, wie beispielsweise 0,5 bis 30% Wasserstoffperoxid und 0,1 bis 500 ppm Mohrsches Salz.

Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 20 Gew.-%, bevorzugt  
10 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere der jeweiligen Stufe, eingesetzt.

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 0 bis 160°C, vorzugsweise von 60 bis 95°C durchgeführt.

15 Dabei wird bevorzugt unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre. In der Regel wird die Polymerisation bei Normaldruck durchgeführt, jedoch ist auch die Anwendung von niedrigeren Drücken oder höheren Drücken möglich, insbesondere wenn Polymerisationstemperaturen angewendet  
20 werden, die oberhalb des Siedepunktes der Monomere und/oder Lösemittel liegen.

Einzelne Stufen der mehrstufigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen müssen als so genannte „verhungernde Polymerisation“ (auch als „starve feed“, „starve fed“ oder „starved feed“-  
25 Polymerisation bekannt) durchgeführt werden.

Als verhungernde Polymerisation im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Emulsionspolymerisation angesehen, bei der der Gehalt an Restmonomeren in der Reaktionslösung während der gesamten Reaktionsdauer minimiert wird, das heißt  
30 die Zudosierung der olefinisch ungesättigten Monomere so erfolgt, dass in der Reaktionslösung eine Konzentration von 6,0 Gew.-%, bevorzugt 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-%, besonders vorteilhaft 3,5 Gew.-%, während der gesamten Reaktionsdauer nicht überschritten wird. Darunter nochmals bevorzugt

sind Konzentrationsbereiche der olefinisch ungesättigten Monomere von 0,01 bis 6,0 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,03 bis 4,0 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 3,5 Gew.-%. Beispielsweise kann der höchste während der Reaktion zu detektierende Anteil (beziehungsweise die Konzentration) bei 0,5 Gew.-%, 1,0 Gew.-%, 1,5 Gew.-%, 2,0 Gew.-%, 2,5 Gew.-% oder 3,0 Gew.-% liegen, während alle weiteren detektierten Werte dann unterhalb der hier angegebenen Werte liegen.

Die Konzentration der Monomere in der Reaktionslösung kann dabei beispielsweise gaschromatographisch bestimmt werden:

Dabei wird die Probe nach Probenentnahme sofort mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und mit 4-Methoxyphenol als Inhibitor versetzt. Im nächsten Schritt wird die Probe in Tetrahydrofuran gelöst und n-Pentan hinzugegeben. Der klare Überstand wird gaschromatographisch untersucht, wobei eine polare und eine unpolare Säule zur Bestimmung der Monomere eingesetzt werden und ein Flammenionisationsdetektor verwendet wird. Typische Parameter für die gaschromatographische Bestimmung sind die folgenden: 25m Silica-Kapillarsäule mit 5% Phenyl-, 1% vinyl-Methylpolysiloxan-Phase oder 30m Silica-Kapillarsäule mit 50% Phenyl 50% methylpolysiloxan-Phase, Trägergas Wasserstoff, Splitinjektor 150°C, Ofentemperatur 50 bis 180°C, Flammenionisationsdetektor, Detektortemperatur 275°C, interner Standard Isobutylacrylat.

Die Bestimmung der Konzentration der Monomere erfolgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt gaschromatographisch, insbesondere unter Einhaltung der oben genannten Parameter.

Die Konzentration der Monomere in der Reaktionslösung, im Folgenden als freie Monomere bezeichnet, kann auf verschiedene Art und Weisen gesteuert werden.

Eine Möglichkeit die Konzentration der freien Monomere gering zu halten ist es, die Dosiergeschwindigkeit der Mischung der olefinisch ungesättigten Monomere sehr niedrig zu wählen. Wenn die Zudosiergeschwindigkeit so niedrig ist, dass alle

Monomere möglichst schnell reagieren können, sobald sie in der Reaktionslösung sind, kann sichergestellt werden, dass die Konzentration der freien Monomere minimiert wird.

5 Neben der Dosiergeschwindigkeit ist es wichtig, dass immer ausreichend Radikale in der Reaktionslösung vorhanden sind, so dass die zudosierten Monomere jeweils möglichst schnell zur Reaktion gebracht werden können, so dass weiteres Kettenwachstum garantiert ist und die Konzentration an freiem Monomer gering gehalten wird.

10

Dazu sind die Reaktionsbedingungen bevorzugt so zu wählen, dass mit dem Initiatorzulauf schon vor Beginn der Dosierung der olefinisch ungesättigten Monomeren begonnen wird.

15

Bevorzugt wird mit der Dosierung mindestens 5 Minuten vorher begonnen, besonders bevorzugt mindestens 10 Minuten vorher. Bevorzugt wird mindestens 10 Gew.-% des Initiators, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-% des Initiators, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Initiator, vor Beginn der Dosierung der olefinisch ungesättigten

20

Monomeren zugegeben.

Es ist eine Temperatur zu wählen, die einen konstanten Zerfall des Initiators ermöglicht.

25

Die Initiatormenge ist ein wichtiger Faktor für das ausreichende Vorhandensein von Radikalen in der Reaktionslösung. Die Menge an Initiator ist so zu wählen, dass zu jeder Zeit ausreichend Radikale zur Verfügung stehen, so dass die zudosierten Monomere reagieren können. Wird die Menge an Initiator erhöht, können auch größere Mengen an Monomeren zur gleichen Zeit zur Reaktion gebracht werden.

30

Ein weiterer Faktor, der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, ist die Reaktivität der Monomere.

Die Kontrolle der Konzentration der freien Monomere kann also durch das Zusammenspiel von Initiatormenge, Geschwindigkeit der Initiatorzugabe, Geschwindigkeit der Monomerezugabe und durch die Auswahl der Monomere gesteuert werden. Sowohl die Verlangsamung der Dosierung, als auch die Erhöhung der Initiatormenge, sowie der frühzeitige Beginn mit der Zugabe des Initiators dienen dem Ziel, die Konzentration der freien Monomere unter den oben genannten Grenzen zu halten.

Zu jedem Zeitpunkt der Reaktion kann die Konzentration der freien Monomere gaschromatographisch, wie oben beschrieben, bestimmt werden.

Sollte bei dieser Analyse eine Konzentration an freien Monomeren bestimmt werden, die nah an den Grenzwert für die verhungemde Polymerisation kommt, z.B. aufgrund sehr wenig reaktiver olefinisch ungesättigter Monomere, können die oben genannten Parameter zur Steuerung der Reaktion genutzt werden. Es kann in diesem Fall beispielsweise die Dosiergeschwindigkeit der Monomere verringert oder die Menge an Initiator erhöht werden.

Über die kontrollierten Bindungen der verhungemden Polymerisation ist eine genaue Steuerung der Morphologie und Teilchengröße des resultierenden Polymerisats möglich, indem bei erreichter Teilchengröße die Zudosierung der Monomere gestoppt wird.

Dabei kann zu jeder Zeit eine Probe der Reaktionslösung genommen werden und die Teilchengröße mittels dynamischer Lichtstreuung nach DIN ISO 13321 bestimmt werden.

Für alle Stufen i), ii) und iii) der Emulsionspolymerisationen wird jeweils mindestens ein Emulgator benötigt. Der mindestens eine Emulgator in den jeweiligen Stufen i), ii) und iii) der Emulsionspolymerisation wird unabhängig von den Emulgatoren der anderen Stufen ausgewählt. Bevorzugt wird in den jeweiligen Stufen i), ii) und iii) der Emulsionspolymerisation der gleiche Emulgator verwendet.

Die Emulgatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1-10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1-5,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1-3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren der jeweiligen Stufe, eingesetzt.

Es können nichtionische oder ionische Emulgatoren, auch zwitterionische, gegebenenfalls auch Mischungen der vorgenannten, verwendet werden.

Bevorzugte Emulgatoren sind gegebenenfalls ethoxylierte oder propoxylierte Alkanole mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgraden (z.B. Addukte mit 0 bis 50 mol Alkylenoxid) bzw. deren neutralisierte, sulfatierte, sulfonierte oder phosphatierte Derivate.

Besonders bevorzugte Emulgatoren sind neutralisierte Dialkylsulfobornsteinsäureester oder Alkyldiphenyloxiddisulfonate, beispielsweise kommerziell erhältlich als EF-800 der Fa. Cytec.

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird im Rahmen der Erfindung experimentell in Anlehnung an DIN 51005 „Thermische Analyse (TA) – Begriffe“ und DIN 53765 „Thermische Analyse – Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)“ bestimmt. Dabei wird eine Probe von 10 mg in ein Probenpfännchen eingewogen und in ein DSC-Gerät eingeführt. Es wird auf die Starttemperatur abgekühlt und im Anschluss daran ein 1. und 2. Messlauf bei einer Inertgasspülung ( $N_2$ ) von 50 ml/min mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt, wobei zwischen den Messläufen wieder auf die Starttemperatur abgekühlt wird. Die Messung erfolgt üblicherweise im Temperaturbereich von etwa 50 °C niedriger als die erwartete Glasübergangstemperatur bis etwa 50 °C höher als die Glasübergangstemperatur. Als Glasübergangstemperatur wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Anlehnung an DIN 53765, Punkt 8.1, diejenige Temperatur im 2. Messlauf bezeichnet, bei der die Hälfte der Änderung der spezifischen Wärmekapazität ( $0,5 \Delta cp$ ) erreicht ist. Sie wird aus dem DDK-Diagramm (Auftragung des Wärmestroms gegen die Temperatur) ermittelt und ist die Temperatur des Schnittpunkts der Mittellinie zwischen den extrapolierten Basislinien vor und nach dem Glasübergang mit der Messkurve.

Alle im Folgenden angegebenen Werte für Glasübergangstemperaturen  $T_g$  beziehen sich auf das jeweilige Polymer, das gebildet wird, wenn die jeweilige Monomerenmischung einzeln polymerisiert wird. Der für beispielsweise die dritte Stufe erhaltene Wert ist also derjenige, der erhalten wird wenn die Monomerenmischung für die dritte Stufe in Abwesenheit der ersten und zweiten Stufe polymerisiert wird.

Für eine zielführende Abschätzung der zu erwartenden Glasübergangstemperaturen kann die so genannte Fox-Gleichung verwendet werden:

$$\text{Fox Gleichung: } \frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{gn}}$$

$T_g$ : Glasübergangstemperatur des resultierenden Copolymers (Kelvin)

$x_1, x_2, \dots, x_n$ : Gewichtsteil der Monomerkomponente 1, 2, ..., n

$T_{g1}, T_{g2}, \dots, T_{gn}$ : Glasübergangstemperatur des Homopolymers der Monomerkomponente 1, 2, ..., n (Kelvin).

Da die Fox-Gleichung nur eine Näherung darstellt, die auf den Glasübergangstemperaturen der Homopolymere und deren Gewichtsteilen ohne Einbeziehung des Molekulargewichts basiert, kann diese nur als Hilfsmittel bzw. als zielführender Hinweis für den Fachmann bei der Synthese eingesetzt werden.

Relevant für die Beschreibung der vorliegenden Erfindung sind nur die wie oben beschriebenen gemessenen Werte für die Glasübergangstemperatur.

Bei allen im Folgenden angegebenen Säure- bzw. Hydroxylzahlen handelt es sich um auf Basis der Monomierzusammensetzungen berechnete Werte.

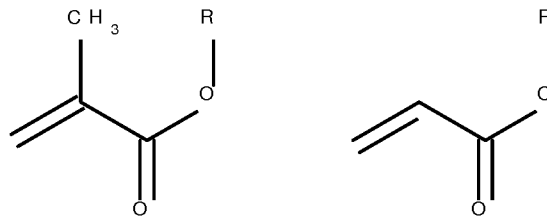
Geeignete olefinisch ungesättigte Monomere können einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigt sein.

Beispiele geeigneter einfach olefinisch ungesättigter Monomere umfassen (meth)acrylat-basierte einfach olefinisch ungesättigte Monomere, vinylische, einfach

olefinisch ungesättigte Monomere, alpha-beta ungesättigte Carbonsäuren und Allylverbindungen.

Bei den (meth)acrylat-basierten, einfach olefinisch ungesättigten Monomeren kann es sich beispielsweise um (Meth)acrylsäure und Ester, Nitrile, oder Amide der (Meth)acrylsäure handeln.

Bevorzugt sind Ester der (Meth)acrylsäure, mit einem Rest R, der nicht olefinisch ungesättigt ist.



bzw.

10

Der Rest R kann aliphatisch oder aromatisch sein. Bevorzugt ist der Rest R aliphatisch. Der Rest R kann beispielsweise ein Alkylrest sein, oder Heteroatome enthalten. Beispiele für Reste R, die Heteroatome enthalten sind Ether. Bevorzugt werden jedenfalls, aber nicht zwingend ausschließlich, Monomere eingesetzt bei denen der Rest R ein Alkylrest ist.

15

Für den Fall, dass R ein Alkylrest ist, kann es sich um einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest handeln. In allen drei Fällen kann es sich um unsubstituierte oder um mit funktionellen Gruppen substituierte Alkylreste handeln. Bevorzugt hat der Alkylrest 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome.

20

Besonders bevorzugt geeignete einfach ungesättigte Ester der (Meth)acrylsäure mit einem unsubstituierten Alkylrest sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Amyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat,

25

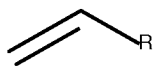
Isobornyl(meth)acrylat sowie Cyclohexyl(meth)acrylat, wobei n- und tert-Butyl(meth)acrylat und Methylmethacrylat ganz besonders bevorzugt sind.

5 Geeignete einfach ungesättigte Ester der (Meth)acrylsäure mit einem substituierten Alkylrest können bevorzugt mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen oder mit Phosphorsäureestergruppen substituiert sein.

Besonders bevorzugt geeignete einfach ungesättigte Ester der (Meth)acrylsäure mit einem mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituierten Alkylrest sind 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, wobei 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat ganz besonders bevorzugt ist.

15 Besonders bevorzugt geeignete einfach ungesättigte Ester der (Meth)acrylsäure mit Phosphorsäureestergruppen sind beispielsweise der Phosphorsäureester von Polypropyleneglycolmonomethacrylat, wie das kommerziell erhältliche Sipomer PAM 200 der Firma Rhodia.

20 Bei den vinylischen, einfach ungesättigten Monomeren kann es sich um Monomere mit einem Rest R' an der Vinylgruppe handeln, der nicht olefinisch ungesättigt ist.



25 Der Rest R' kann aliphatisch oder aromatisch sein, wobei aromatische Reste bevorzugt sind.

Der Rest R' kann ein Kohlenwasserstoffrest sein oder Heteroatome enthalten. Beispiele für Reste R', die Heteroatome enthalten sind Ether, Ester, Amide, Nitrile und Heterocylen. Bevorzugt handelt es sich beim Rest R' um einen Kohlenwasserstoffrest. Für den Fall, dass es sich bei R' um einen Kohlenwasserstoffrest handelt, kann dieser mit Heteroatomen substituiert oder

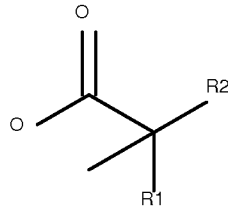


unsubstituiert sein, wobei unsubstituierte Reste bevorzugt sind. Bevorzugt ist der Rest R' ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest.

Besonders bevorzugte vinylische, olefinisch ungesättigte Monomere sind vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Vinyltoluol, alpha-Methylstyrol und insbesondere Styrol.

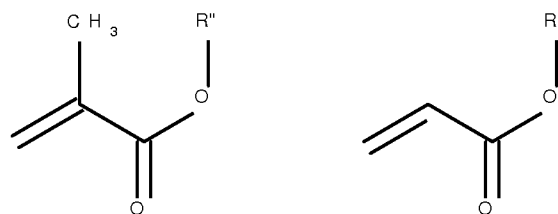
Wenn Heteroatome enthalten sind, sind olefinisch ungesättigte Monomere, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinylimidazol und N-Vinyl-2-methylimidazolin bevorzugt.

Bevorzugt kann der Rest R' die folgende Struktur haben:



Wobei die Reste R1 und R2 Alkylreste mit insgesamt 7 Kohlenstoffatomen sind. Solche Monomere sind unter dem Namen VEOVA™ 10 bei der Firma Momentive kommerziell erhältlich.

Beispiele geeigneter mehrfach olefinisch ungesättigter Monomere umfassen Ester der (Meth)acrylsäure mit einem olefinisch ungesättigten Rest R'' und Allylether von mono- oder mehrwertigen Alkoholen. Bei dem Rest R'' kann es sich um einen Allylrest handeln oder um einen (Meth)acrylsäureest.



bzw.

Bevorzugte mehrfach olefinisch ungesättigte Monomere umfassen Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,2-Propylenglykoldi(meth)acrylat, 2,2-Propylenglykoldi(meth)acrylat, Butandiol-1,4-di(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, 3-Methylpentandioldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, 5 Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat und Allyl(meth)acrylat.

Darüber hinaus umfassen bevorzugte mehrfach olefinisch ungesättigte 10 Verbindungen Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als zwei OH-Gruppen, wie zum Beispiel Trimethylolpropantri(meth)acrylat oder Glycerintri(meth)acrylat, aber auch Trimethylolpropandi(meth)acrylatmonoallylether, Trimethylolpropan(meth)acrylatdiallylether, Pentaerythrittri(meth)acrylatmonoallylether, Pentaerythritdi(meth)acrylatdiallylether, 15 Pentaerythrit(meth)acrylattriallylether, Triallylsaccharose, und Pentaallylsaccharose.

Besonders bevorzugt wird Hexandioldi(meth)acrylat und/oder Allylmethacrylat eingesetzt ganz besonders bevorzugt eine Kombination von Hexandioldi(meth)acrylat und Allylmethacrylat.

20 Die Löslichkeit der organischen Monomere in Wasser kann über eine Gleichgewichtseinstellung mit dem Gasraum oberhalb der wässrigen Phase bestimmt werden (analog der Literatur X.-S. Chai, Q.X. Hou, F.J. Schork, Journal of Applied Polymer Science Vol. 99, 1296-1301 (2006)).

25 Dazu werden in einem 20ml Gasraumprobenröhrchen zu einem definierten Volumen an Wasser, bevorzugt 2 ml, ein Überschuss in Bezug auf die Löslichkeit des zu bestimmenden Monomers und ein Zusatz von 10 ppm eines Emulgators gegeben. Um die Gleichgewichtskonzentration zu erhalten, wird die Mischung ständig 30 geschüttelt. Die überstehende Gasphase wird gegen Inertgas ausgetauscht, so dass sich wieder ein Gleichgewicht einstellt. In der entnommenen Gasphase wird jeweils der Anteil der zu detektieren Substanz gemessen (bevorzugt mittels Gaschromatographie). Die Gleichgewichtskonzentration in Wasser kann bestimmt

werden, indem der Anteil des Monomers in der Gasphase graphisch ausgewertet wird. Die Steigung der Kurve ändert sich von einem nahezu konstanten Wert (S1) zu einer signifikant negativen Steigung (S2) sobald der überschüssige Monomeranteil aus der Mischung entfernt wurde. Die Gleichgewichtskonzentration ist dabei an dem  
5 Schnittpunkt der Geraden mit der Steigung S1 und der Geraden mit der Steigung S2 erreicht.

Bevorzugt wird die beschriebene Bestimmung bei 25°C durchgeführt.

10 Stufe i. der Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen ist die Umsetzung einer Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren A durch Emulsionspolymerisation in Wasser unter Verwendung mindestens eines Emulgators und mindestens eines wasserlöslichen Initiators, wobei die Zudosierung der Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren A so erfolgt, dass in der  
15 Reaktionslösung eine Konzentration der Monomere von 6,0 Gew.-%, bevorzugt 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-%, während der gesamten Reaktionsdauer nicht überschritten wird, also die Reaktionsbedingungen für eine verhungerte Polymerisation eingehalten werden.

20 Das resultierende Polymerisat aus Stufe i. wird im Folgenden als Saat bezeichnet. Die Gesamtmasse der Monomermischung A hat dabei bevorzugt einen Anteil von 1,0 bis 10,0 % besonders bevorzugt 2,0 bis 6,0 %, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomermischungen A, B und C.

25 Die Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren A wird dabei so ausgewählt, dass das resultierende Polymerisat eine Glasübergangstemperatur Tg von 10 bis 55°C, bevorzugt von 30 bis 50°C hat.

Die Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren A enthält von 0 Gew.-%, bevorzugt von 10 Gew.-%, weiter bevorzugt von 25 Gew.-% und besonders  
30 bevorzugt von 35 Gew.-% bis weniger als 50,0 Gew.-%, bevorzugt weniger als 49,0 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 48,0 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 45,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung von

olefinisch ungesättigten Monomeren A, eines oder mehrere Monomere mit einer Löslichkeit in Wasser bei einer Temperatur von 25°C von < 0,5 g/l.

5 Bevorzugt handelt es sich bei den Monomeren mit einer Löslichkeit in Wasser bei einer Temperatur von 25°C von < 0,5 g/l um Styrol.

Die Reaktionsbedingungen für die Polymerisation werden so gewählt, dass das resultierende Polymerisat nach der Stufe i. eine Teilchengröße von 20 bis 110 nm, hat.

10

Bevorzugt enthält die Monomermischung A keine hydroxyfunktionellen Monomere.

Bevorzugt enthält die Monomermischung A keine säurefunktionellen Monomere.

15

Besonders bevorzugt enthält die Monomermischung A mindestens einen einfach ungesättigten Ester der (Meth)acrylsäure mit einem unsubstituierten Alkylrest und/oder mindestens ein vinylisch, einfach ungesättigtes Monomer mit einem aromatischen Rest an der Vinylgruppe. Vorzugsweise handelt es sich bei dem einfach ungesättigten Ester der (Meth)acrylsäure mit einem unsubstituierten Alkylrest um n-Butylacrylat oder Ethylacrylat. Vorzugsweise handelt es sich bei dem vinylisch, einfach ungesättigten Monomer mit einem aromatischen Rest an der Vinylgruppe um Styrol.

20

Stufe ii. der Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen ist die Umsetzung einer Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren B durch Emulsionspolymerisation in Wasser unter Verwendung mindestens eines Emulgators und mindestens eines wasserlöslichen Initiators in Gegenwart des unter i. erhaltenen Polymerisats, der Saat, wobei die Zudosierung der Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren B so erfolgt, dass in der Reaktionslösung eine Konzentration der Monomere von 6,0 Gew.-%, bevorzugt 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-%, während der gesamten Reaktionsdauer nicht überschritten wird, also die Reaktionsbedingungen für eine verhungemde Polymerisation eingehalten werden.

30

Das aus der Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren B resultierende Polymerisat wird im Folgenden als Kern bezeichnet. Das Gesamtergebnis, also das resultierende Polymerisat nach der Stufe (ii.) ist also eine Kombination von Saat und Kern.

5

Die Gesamtmasse der Monomermischung B hat dabei bevorzugt einen Anteil von 60 bis 80 %, besonders bevorzugt 70 bis 80 %, ganz besonders bevorzugt von 71 bis 77 % bezogen auf die Gesamtmasse der Monomermischungen A, B und C.

10

Die Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren B wird dabei so ausgewählt, dass ein aus den Monomeren B hergestelltes Polymerisat eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-35$  bis  $+12^\circ\text{C}$ , bevorzugt von  $-25$  bis  $+7^\circ\text{C}$  hat. Die Reaktionsbedingungen für die Polymerisation werden so gewählt, dass das resultierende Polymerisat nach der Stufe ii., also Saat und Kern, eine Teilchengröße von 130 bis 200 nm, hat.

15

Die Monomerenmischung B enthält mindestens ein mehrfach olefinisch ungesättigtes Monomer.

20

Bevorzugt enthält die Monomerenmischung B keine säurefunktionellen Monomere.

Bevorzugt enthält die Monomerenmischung B keine hydroxyfunktionellen Monomere.

25

Bevorzugt enthält die Monomermischung B mindestens ein mehrfach olefinisch ungesättigtes Monomer und mindestens einen einfach ungesättigten Ester der (Meth)acrylsäure mit einem unsubstituierten Alkylrest. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Monomermischung B zusätzlich mindestens ein vinylisch, einfach ungesättigtes Monomer mit einem aromatischen Rest an der Vinylgruppe.

30

Stufe iii. der Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen ist die Umsetzung einer Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren C durch Emulsionspolymerisation in Wasser unter Verwendung mindestens eines Emulgators

und mindestens eines wasserlöslichen Initiators in Gegenwart des unter ii. erhaltenen Polymerisats, bestehend aus Saat und Kern, wobei die Zudosierung der Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren C so erfolgt, dass in der Reaktionslösung eine Konzentration der Monomere von 6,0 Gew.-%, bevorzugt 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 4,0 Gew.-%, während der gesamten Reaktionsdauer nicht überschritten wird, also die Reaktionsbedingungen für eine verhungerte Polymerisation eingehalten werden.

Das aus der Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren C resultierende Polymerisat wird im Folgenden als Schale bezeichnet. Das Gesamtergebnis, also das resultierende Polymer nach der Stufe (iii.), ist also eine Kombination von Saat, Kern und Schale. Das gesamte mehrstufige Polymerisat wird auch als Saat-Kern-Schale-Polymerisat bezeichnet.

Die Gesamtmasse der Monomermischung C hat dabei bevorzugt einen Anteil 10 bis 30 %, besonders bevorzugt von 18 bis 24 %, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomermischungen A, B und C.

Die Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren C wird dabei so ausgewählt, dass ein aus den Monomeren C hergestelltes Polymerisat eine Glasübergangstemperatur  $T_g$ , von  $-50$  bis  $15^\circ\text{C}$ , bevorzugt von  $-20$  bis  $+12^\circ\text{C}$  hat.

Die Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren C wird dabei bevorzugt so ausgewählt, dass das resultierende Polymerisat, bestehend aus Saat, Kern und Schale, eine Säurezahl von 10 bis 25 hat.

Bevorzugt erfolgt die Auswahl der Monomere für die Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren C dabei so, dass das resultierende Polymerisat, bestehend aus Saat, Kern und Schale, eine OH-Zahl von 0 bis 30, besonders bevorzugt von 10 bis 25 hat.

Die Reaktionsbedingungen für die Polymerisation werden so gewählt, dass das resultierende Polymerisat nach der Stufe iii. eine Teilchengröße von 150 bis 280 nm hat.

Bevorzugt enthält die Monomermischung C mindestens eine alpha-beta ungesättigte Carbonsäure.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Monomermischung C mindestens eine alpha-beta ungesättigte Carbonsäure und mindestens einen einfach ungesättigten Ester der (Meth)acrylsäure mit einem mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituierten Alkylrest.

10 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Monomermischung C mindestens eine alpha-beta ungesättigte Carbonsäure, mindestens einen einfach ungesättigten Ester der (Meth)acrylsäure mit einem mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituierten Alkylrest und mindestens einen einfach ungesättigten Ester der (Meth)acrylsäure mit einem unsubstituierten  
15 Alkylrest.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Masse der Monomermischung A, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomermischungen A, B, und C, 1 bis 10%, die Masse der Monomermischung B, bezogen auf die Gesamtmasse der  
20 Monomermischungen A, B, und C, 60 bis 80 %, und die Masse der Monomermischung C, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomermischungen A, B, und C, 10 bis 30 %.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Masse der  
25 Monomermischung A, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomermischungen A, B, und C, 2 bis 6 %, die Masse der Monomermischung B, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomermischungen A, B, und C, 71 bis 77 %, und die Masse der Monomermischung C, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomermischungen A, B, und C, 18 bis 24 %.

30

Stufe iv. der Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen eines Polymerisats ist die Neutralisation der Reaktionslösung. Unter Neutralisation ist die Einstellung auf einen pH-Wert von 6,5 bis 9,0 durch Zugabe einer Base, bevorzugt

durch Zugabe eines Amins, zu verstehen. Besonders bevorzugt wird N,N-Dimethylethanolamin (DMEA) zur Neutralisation eingesetzt .

5 Dabei wird die Messung des pH-Wertes bevorzugt mit einem pH-Meter (beispielsweise Mettler-Toledo S20 SevenEasy pH Meter) mit einer kombinierten pH-Elektrode (beispielsweise Mettler-Toledo InLab® Routine) durchgeführt.

Bevorzugt haben die Polymerisate nach der Neutralisation eine Teilchengröße (z-Mittel) von 100 bis 400, besonders bevorzugt von 220 bis 330 nm.

10 Die OH-Zahl der Polymerisate beträgt bevorzugt zwischen 0 und 200 mg/gKOH.

Unter Festkörpergehalt bzw. Festkörper ist derjenige Gewichtsanteil zu verstehen, der unter festgelegten Bedingungen beim Eindampfen als Rückstand verbleibt. Der Festkörper der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion wird nach DIN EN ISO 15 3251 bei 125°C, 60 min, Einwaage 1,0 g, bestimmt (Tabelle A.2, Verfahren C der DIN EN ISO 3251).

20 Der Gelanteil der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion beträgt bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der Dispersion.

25 Der Gelanteil kann gravimetrisch bestimmt werden, indem die Dispersion zentrifugiert wird. Dazu wird die Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt und der unlösliche Anteil mittels einer Ultrazentrifuge abgetrennt. Im Anschluss wird der getrocknete, unlösliche Anteil gewogen und der Quotient mit dem gesamten Festkörper der Dispersion gebildet. Der erhaltene Wert entspricht dem Gelanteil.

### **Der pigmentierte wässrige Basislack**

30 Die vorliegende Erfindung betrifft ferner einen pigmentierten wässrigen Basislack, welcher mindestens eine erfindungsgemäße wässrige Dispersion enthält.



Unter einem Basislack ist ein in der Automobillackierung und allgemeinen Industrielackierung eingesetzter farbgebender Zwischenbeschichtungsstoff zu verstehen. Dieser wird im Allgemeinen auf einem mit Füller oder Grundierfüller vorbehandelten Metall- oder Kunststoffuntergrund, mitunter auch direkt auf dem Kunststoffuntergrund aufgebracht. Auch Altlackierungen, welche gegebenenfalls noch vorbehandelt werden müssen (beispielsweise durch Anschleifen), können als Untergründe dienen. Um eine Basislackschicht insbesondere gegen Umwelteinflüsse zu schützen, wird auf dieser mindestens noch eine zusätzliche Klarlackschicht appliziert.

Der gewichtsprozentuale Anteil der mindestens einen erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Basislacks, beträgt bevorzugt 5,0 bis 60,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 10,0 bis 50,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 20,0 bis 45,0 Gew.-%.

Der gewichtsprozentuale Anteil der aus den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen stammenden Polymerisate beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Basislacks, vorzugsweise 1,0 bis 24,0 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 20,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 3,0 bis 18,0 Gew.-%.

Im Falle einer möglichen Spezifizierung auf Basislacke enthaltend bevorzugte Komponenten in einem speziellen Anteilsbereich gilt folgendes: Die Komponenten, die nicht in die bevorzugte Gruppe fallen, können selbstverständlich weiterhin im Basislack enthalten sein. Der spezielle Anteilsbereich gilt dann nur für die bevorzugte Gruppe von Komponenten. Bevorzugt ist allerdings, dass für den Gesamtanteil von Komponenten bestehend aus Komponenten aus der bevorzugten Gruppe und Komponenten, die nicht in die bevorzugte Gruppe fallen, ebenfalls der spezielle Anteilsbereich gilt.

Würde also eine Beschränkung auf einen Anteilsbereich von 1,5 bis 15 Gew.-% und eine bevorzugte Gruppe von Komponenten durchgeführt werden, so gilt dieser Anteilsbereich augenscheinlich zunächst nur für die bevorzugte Gruppe an Komponenten. Bevorzugt wäre dann aber, dass insgesamt von allen ursprünglich

umfassten Komponenten bestehend aus Komponenten aus der bevorzugten Gruppe und Komponenten, die nicht in die bevorzugte Gruppe fallen, ebenfalls von 1,5 bis 15 Gew.-% enthalten sind. Werden also 5 Gew.-% von Komponenten der bevorzugten Gruppe eingesetzt, so können höchstens 10 Gew.-% der Komponenten der nicht bevorzugten Gruppe eingesetzt werden.

Das genannte Prinzip gilt im Rahmen der vorliegenden Erfindung für alle genannten Komponenten des Basislacks und deren Anteilsbereiche, beispielsweise die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen, Pigmente, die Polyurethanharze als Bindemittel oder auch die Vernetzungsmittel wie Melaminharze.

Der wässrige Basislack enthält in der Regel farbgebende Pigmente und/oder optisch effektgebende Pigmente.

Solche Farbpigmente und Effektpigmente sind dem Fachmann bekannt und werden beispielsweise in Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 176 und 451, beschrieben.

Effektpigmente sind beispielsweise Metalleffektpigmente wie z.B. Aluminiumpigmente, Goldbronzen, feuergefärbte Bronzen und/oder Eisenoxid-Aluminiumpigmente, Perglanzpigmente wie z.B. Fischsilber, basisches Bleicarbonat, Bismutoxidchlorid und/oder Metalloxid-Glimmer-Pigmente und/oder sonstige Effektpigmente wie z.B. mikronisiertes Titandioxid, blättchenförmiges Graphit, blättchenförmiges Eisenoxid, Mehrschicht-Effekt-Pigmente aus PVD-Filmen und/oder Liquid Crystal Polymer-Pigmente.

Der Anteil der Pigmente kann beispielsweise im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks, liegen.

Im erfindungsgemäßen Basislack können physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel enthalten sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „physikalische Härtung“ die Bildung eines Films durch Abgabe von Lösemittel aus Polymerlösungen oder Polymerdispersionen. Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „thermische Härtung“ die durch Hitze initiierte Vernetzung einer Lackschicht, bei der in dem zugrunde liegenden Lack entweder ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel oder aber selbstvernetzende Bindemittel angewandt werden. Das Vernetzungsmittel enthält reaktive funktionelle Gruppen, die zu den in den Bindemitteln vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen komplementär sind. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder autoreaktiven funktionellen Gruppen, d.h. Gruppen, die mit Gruppen derselben Art reagieren, bereits in den Bindemittelmolekülen vorhanden, liegen selbstvernetzende Bindemittel vor. Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen und autoreaktiver funktioneller Gruppen sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 665 A1, Seite 7, Zeile 28 bis Seite 9, Zeilen 24 bekannt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), UV-Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen. Die Härtung durch UV-Strahlung wird üblicherweise durch radikalische oder kationische Photoinitiatoren initiiert.

25 Werden die thermische Härtung und die Härtung mit aktinischer Strahlung gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“.

In der vorliegenden Erfindung sind Basislacke bevorzugt, die thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung, also mittels „Dual Cure“, härtbar sind.

30

Insbesondere sind solche Basislacke bevorzugt, die als Bindemittel ein Polyacrylatharz und als Vernetzungsmittel ein Aminoplastharz oder ein blockiertes

oder unblockiertes Polyisocyanat, bevorzugt ein Aminoplastharz, enthalten. Unter den Aminoplastharzen sind insbesondere Melaminharze bevorzugt.

5 Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Basislacke zusätzlich zu der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion ein weiteres Bindemittel, bevorzugt ein Polyurethanharz.

Das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz kann ionisch und/oder nicht ionisch hydrophil stabilisiert sein. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden  
10 Erfindung ist das Polyurethanharz ionisch hydrophil stabilisiert. Die bevorzugten Polyurethanharze sind linear oder enthalten Verzweigungen. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein Polyurethanharz, in dessen Gegenwart olefinisch ungesättigte Monomere polymerisiert wurden. Das Polyurethanharz kann dabei  
15 neben dem aus der Polymerisation der olefinisch ungesättigten Monomere hervorgegangenen Polymer vorliegen ohne dass diese kovalent miteinander verbunden sind. Ebenso kann das Polyurethanharz aber auch mit dem aus der Polymerisation der olefinisch ungesättigten Monomere hervorgegangenen Polymer kovalent verbunden sein. Bei den olefinisch ungesättigten Monomeren handelt es  
20 sich bevorzugt um Acrylat- und/oder Methacrylatgruppenhaltige Monomere. Ebenfalls bevorzugt ist, dass die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppenhaltigen Monomere in Kombination mit weiteren olefinisch ungesättigten Verbindungen eingesetzt werden, welche keine Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthalten. Besonders bevorzugt werden als olefinisch ungesättigte Monomere Acrylat- oder  
25 Methacrylatgruppen-haltige Monomere an das Polyurethanharz gebunden, wodurch Polyurethan(meth)acrylate entstehen. Ganz besonders bevorzugt ist das Polyurethanharz ein Polyurethan(meth)acrylat. Das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz ist physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Insbesondere ist es thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Besonders bevorzugt umfasst das Polyurethanharz reaktive  
30 funktionelle Gruppen, durch die eine Fremdvernetzung möglich ist.

Geeignete gesättigte oder ungesättigte Polyurethanharze werden beispielsweise beschrieben in

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A1, Spalte 1, Zeilen 29 bis 49 und Spalte 4, Zeile 23 bis Spalte 11, Zeile 5,
- der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 4, Zeile 19 bis  
5 Seite 13, Zeile 48,
- der europäischen Patentanmeldung EP 0 228 003 A1, Seite 3, Zeile 24 bis  
Seite 5, Zeile 40,
- 10 - der europäischen Patentanmeldung EP 0 634 431 A1, Seite 3, Zeile 38 bis  
Seite 8, Zeile 9, oder
- der internationalen Patentanmeldung WO 92/15405, Seite 2, Zeile 35 bis  
Seite 10, Zeile 32.
- 15 - der deutschen Patentanmeldung DE 4437535 A1, Seite 7, Zeile 55 bis  
Seite 8, Zeile 23
- der internationalen Patentanmeldung WO 91/15528 Seite 23, Zeile 29 bis  
20 Seite 24, Zeile 24.

Für die Herstellung des Polyurethanharzes werden vorzugsweise die dem Fachmann  
bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen,  
aromatischen, aliphatisch-aromatischen und/oder cycloaliphatisch-aromatischen  
25 Polyisocyanate eingesetzt.

Als Alkohol-Komponente für die Herstellung der Polyurethanharze werden bevorzugt  
die dem Fachmann bekannten, gesättigten und ungesättigten höhermolekularen und  
niedermolekularen Polyole sowie gegebenenfalls auch Monoalkohole in  
30 untergeordneten Mengen eingesetzt. Als niedermolekulare Polyole werden  
insbesondere Diole und in untergeordneten Mengen Triole zur Einführung von  
Verzweigungen eingesetzt. Beispiele geeigneter höhermolekularer Polyole sind  
gesättigte oder olefinisch ungesättigte Polyesterpolyole und/oder Polyetherpolyole.

Insbesondere werden als höhermolekulare Polyole Polyesterpolyole, insbesondere solche mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 g/mol eingesetzt.

5 Zur hydrophilen Stabilisierung beziehungsweise zur Erhöhung der Dispergierbarkeit in wässrigem Medium kann das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz bestimmte ionische Gruppen und/oder Gruppen, die in ionische Gruppen überführt werden können (potentiell ionische Gruppen), enthalten. Solche Polyurethanharze werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ionisch hydrophil stabilisierte  
10 Polyurethanharze bezeichnet. Ebenfalls enthalten sein können nicht ionische hydrophil modifizierende Gruppen. Bevorzugt sind aber die ionisch hydrophil stabilisierten Polyurethane. Genauer handelt es sich bei den modifizierenden Gruppen entweder um

- 15 - funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen (kationische Modifizierung)  
oder  
- funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt  
20 werden können, und/oder anionische Gruppen (anionische Modifizierung)  
und/oder  
- nicht ionische hydrophile Gruppen (nicht-ionische Modifizierung).

Wie der Fachmann weiß, handelt es sich bei den funktionellen Gruppen zur  
25 kationischen Modifizierung um beispielsweise primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen und/oder tertiäre Phosphingruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen und sekundäre Sulfidgruppen (funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in kationische Gruppen überführt werden können). Weiterhin zu nennen sind die aus  
30 den vorgenannten funktionellen Gruppen unter Einsatz von dem Fachmann bekannten Neutralisationsmitteln und/oder Quaternisierungsmitteln hergestellte kationische Gruppen wie primäre, sekundäre, tertiäre und/oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen und/oder quaternäre

Phosphoniumgruppen, insbesondere quaternäre Ammoniumgruppen und tertiäre Sulfoniumgruppen.

Bei den funktionellen Gruppen zur anionischen Modifizierung handelt es sich bekanntermaßen um beispielsweise Carbonsäure-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen (funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in anionische Gruppen überführt werden können) sowie aus den vorgenannten funktionellen Gruppen unter Einsatz von dem Fachmann bekannten Neutralisationsmittel hergestellte anionische Gruppen wie Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Phosphonatgruppen.

Bei den funktionellen Gruppen zur nicht-ionischen hydrophilen Modifizierung handelt es sich vorzugsweise um Poly(oxyalkylen)-Gruppen, insbesondere Poly(oxyethylen)-Gruppen.

Die ionisch hydrophilen Modifizierungen können durch Monomere, welche die (potentiell) ionischen Gruppen enthalten, in das Polyurethanharz eingeführt werden. Die nicht-ionischen Modifizierungen werden beispielsweise durch den Einbau von Poly(ethylen)oxid-Polymeren als laterale oder endständige Gruppen der Polyurethanmoleküle eingeführt. Die hydrophilen Modifizierungen werden beispielsweise über Verbindungen eingeführt, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe, vorzugsweise mindestens eine Hydroxygruppe, enthalten. Zur Einführung der ionischen Modifizierung können Monomere eingesetzt werden, die neben den modifizierenden Gruppen mindestens eine Hydroxygruppe enthalten. Zur Einführung der nicht-ionischen Modifizierungen werden bevorzugt die dem Fachmann bekannten Polyetherdiole und/oder Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole eingesetzt.

Vorzugsweise kann es sich bei dem Polyurethanharz um ein Pflropfpolymer handeln. Insbesondere handelt es sich um ein mittels olefinisch ungesättigten Verbindungen, vorzugsweise olefinisch ungesättigten Monomeren, gepfropftes Polyurethanharz. In diesem Fall ist das Polyurethan also beispielsweise mit Seitengruppen und/oder Seitenketten gepfropft, die auf olefinisch ungesättigten Monomeren basieren.

Insbesondere handelt es sich um Seitenketten, die auf Poly(meth)acrylaten basieren. Als Poly(meth)acrylate werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymere beziehungsweise polymere Reste bezeichnet, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen-haltige Monomere umfassen, vorzugsweise aus Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen-haltigen Monomeren bestehen. Unter Seitenketten, die auf Poly(meth)acrylaten basieren, sind Seitenketten zu verstehen, die bei der Pfropfpolymerisation unter Einsatz von (Meth)acrylatgruppen-haltigen Monomeren aufgebaut werden. Dabei werden bei der Pfropfpolymerisation vorzugsweise mehr als 50 mol-%, insbesondere mehr als 75 mol-%, insbesondere 100 mol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Pfropfpolymerisation eingesetzten Monomere, an (Meth)acrylatgruppen-haltigen Monomeren eingesetzt.

Die beschriebenen Seitenketten werden bevorzugt nach der Herstellung einer Polyurethanharz-Primärdispersion in das Polymer eingeführt. In diesem Fall kann das in der Primärdispersion vorliegende Polyurethanharz seiten- und/oder endständige olefinisch ungesättigte Gruppen enthalten, über die dann die Pfropfpolymerisation mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen verläuft. Das zu ppropfende Polyurethanharz kann also ein ungesättigtes Polyurethanharz (A) sein. Bei der Pfropfpolymerisation handelt es sich dann um eine radikalische Polymerisation olefinisch ungesättigter Reaktionspartner. Möglich ist beispielsweise auch, dass die zur Pfropfpolymerisation eingesetzten olefinisch ungesättigten Verbindungen mindestens eine Hydroxygruppe enthalten. Dann kann auch zunächst eine Anbindung der olefinisch ungesättigten Verbindungen über diese Hydroxygruppen durch Reaktion mit freien Isocyanatgruppen des Polyurethanharzes erfolgen. Diese Anbindung findet anstelle oder neben der radikalischen Reaktion der olefinisch ungesättigten Verbindungen mit den gegebenenfalls vorhandenen seiten- und/oder endständigen olefinisch ungesättigten Gruppen des Polyurethanharzes statt. Danach folgt dann wieder die Pfropfpolymerisation über radikalische Polymerisation wie sie weiter oben beschrieben wurde. Erhalten werden jedenfalls mit olefinisch ungesättigten Verbindungen, vorzugsweise olefinisch ungesättigten Monomeren, gepfropfte Polyurethanharze.



Als olefinisch ungesättigte Verbindungen, mit denen das Polyurethanharz (A) bevorzugt gepfropft wird, können praktisch alle radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten und organischen Monomere eingesetzt werden, die dem Fachmann für diese Zwecke zur Verfügung stehen. Beispielfhaft seien einige bevorzugte Monomerklassen genannt:

Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure oder anderer alpha, beta -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,

- (Meth)acrylsäurealkylester und/oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

- Ethylenisch ungesättigte Monomere, enthaltend mindestens eine Säuregruppe, insbesondere genau eine Carboxylgruppe, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure,

- Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen,

- Umsetzungsprodukte aus (Meth)acrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen,

- Weitere ethylenisch ungesättigte Monomere wie Olefine (beispielsweise Ethylen), (Meth)acrylsäureamide, vinylaromatische Kohlenwasserstoffe (beispielsweise Styrol), Vinylverbindungen wie Vinylchlorid und/oder Vinylether wie Ethylvinylether.

Bevorzugt werden (Meth)acrylatgruppen-haltige Monomere eingesetzt, so dass das es sich bei den aufgepfropften Seitenketten um Poly(meth)acrylat-basierende Seitenketten handelt.

Die seiten- und/oder endständigen olefinisch ungesättigten Gruppen in dem Polyurethanharz, über die die Pfropfpolymerisation mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen verlaufen kann, werden bevorzugt über bestimmte Monomere in das Polyurethanharz eingeführt. Diese bestimmten Monomere enthalten neben einer olefinisch ungesättigten Gruppe beispielsweise noch mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe. Bevorzugt sind Hydroxygruppen sowie primäre und sekundäre Aminogruppen. Insbesondere bevorzugt sind Hydroxygruppen.

Natürlich können die beschriebenen Monomere, durch welche die seiten- und/oder endständigen olefinisch ungesättigten Gruppen in das Polyurethanharz eingeführt werden können, auch zum Einsatz kommen, ohne dass das Polyurethanharz danach noch zusätzlich mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropft wird. Bevorzugt ist allerdings, dass das Polyurethanharz mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropft ist.

Das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz kann ein selbst- und/oder fremdvernetzendes Bindemittel sein. Bevorzugt umfasst das Polyurethanharz reaktive funktionelle Gruppen, durch die eine Fremdvernetzung möglich ist. In diesem Fall ist in dem pigmentierten wässrigen Basislack bevorzugt mindestens ein Vernetzungsmittel enthalten. Insbesondere handelt es sich bei den reaktiven funktionellen Gruppen, durch die eine Fremdvernetzung möglich ist, um Hydroxygruppen. Besonders vorteilhaft sind im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens polyhydroxyfunktionelle Polyurethanharze einsetzbar. Dies bedeutet, dass das Polyurethanharz im Mittel mehr als eine Hydroxygruppe pro Molekül enthält.

Die Herstellung des Polyurethanharzes erfolgt nach den üblichen Methoden der Polymerchemie. Gemeint sind dabei beispielsweise die Polyaddition von Polyisocyanaten und Polyolen zu Polyurethanen und die bevorzugt dann folgende Ppropfpolymerisation mit olefinisch ungesättigten Verbindungen. Diese Methoden sind dem Fachmann bekannt und können individuell angepasst werden. Beispielhafte Herstellungsverfahren und Reaktionsbedingungen sind der europäischen Patentschrift EP 0521 928 B1, Seite 2, Zeile 57 bis Seite 8, Zeile 16 zu entnehmen.

Das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz besitzt vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 30000 g/mol, bevorzugt von 2000 bis 20000 g/mol. Es besitzt zudem beispielsweise eine Hydroxylzahl von 0 bis 250 mg KOH/g, insbesondere aber von 20 bis 150 mg KOH/g. Die Säurezahl des Polyurethanharzes liegt bevorzugt bei 5 bis 200 mg KOH/g, insbesondere bei 10 bis 40 mg KOH/g. Die

Hydroxylzahl wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung nach DIN 53240, die Säurezahl gemäß DIN 53402 bestimmt.

Der erfindungsgemäße wässrige Basislack kann zudem mindestens einen Polyester, insbesondere einen Polyester mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 g/mol als Bindemittel enthalten. Entsprechende Polyester werden beispielsweise in DE 4009858 in Spalte 6, Zeile 53 bis Spalte 7, Zeile 61 und Spalte 10, Zeile 24 bis Spalte 13, Zeile 3 beschrieben.

Bevorzugt ist zudem mindestens ein Verdicker enthalten. Als Verdicker eignen sich anorganische Verdicker aus der Gruppe der Schichtsilikate. Besonders geeignet sind Lithium-Aluminium-Magnesium Silikate.

Neben den anorganischen Verdickern können jedoch auch ein oder mehrere organische Verdicker eingesetzt werden. Diese werden vorzugsweise gewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt Rheovis® AS 1130 (BASF SE) und Polyurethanverdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt Rheovis® PU1250 der Firma BASF SE. Als (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker werden solche bezeichnet, die neben Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch ein oder mehrere Acrylsäureester (das heißt Acrylate) und/oder ein oder mehrere Methacrylsäureester (das heißt Methacrylate) einpolymerisiert enthalten. Den (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdickern gemein ist, dass diese in alkalischem Medium, das heißt bei pH-Werten  $> 7$ , insbesondere  $> 7,5$  durch Salzbildung der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, das heißt durch die Bildung von Carboxylatgruppen einen starken Viskositätsanstieg zeigen. Werden (Meth)acrylsäureester eingesetzt, die aus (Meth)acrylsäure und einem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanol gebildet werden, so erhält man im wesentlichen nicht-assoziativ wirkende (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker, wie beispielsweise das oben genannte Rheovis AS 1130. Im Wesentlichen nicht-assoziativ wirkende (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker werden in der Literatur auch als ASE-Verdicker („Alkali Soluble/Swellable Emulsion“, alkalisch lösliche/quellbare Emulsion oder Dispersion) bezeichnet. Als (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-

Copolymerisat-Verdicker sind jedoch auch sogenannte HASE-Verdicker („Hydrophobically Modified Anionic Soluble Emulsions“, hydrophob modifizierte anionisch lösliche Emulsion oder Dispersion) einsetzbar. Diese werden erhalten, wenn als Alkanol anstelle oder zusätzlich zu den C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen solche mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise 7 bis 30, oder 8 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. HASE-Verdicker wirken im Wesentlichen assoziativ verdickend. Die einsetzbaren (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker eignen sich aufgrund ihrer verdickenden Eigenschaften nicht als Bindemittel-Harze, sie fallen somit nicht unter die als Bindemittel bezeichneten physikalisch, thermisch oder thermisch und aktinisch härtbaren Bindemitteln und sind somit explizit verschieden von den Poly(meth)acrylat basierten Bindemitteln, die in den erfindungsgemäßen Basislackzusammensetzungen eingesetzt werden können. Als Polyurethanverdicker sind die in der Literatur als HEUR („Hydrophobically Modified Ethylene Oxide Urethane Rheology Modifiers“, hydrophob modifizierte Ethylenoxid-Urethan-Rheologieadditive) bezeichneten, assoziativ wirkenden Verdicker zu verstehen. Chemisch handelt es sich hierbei um nichtionische verzweigte oder unverzweigte Blockcopolymere aus Polyethylenoxid-Ketten (manchmal auch Polypropylenoxid-Ketten), die über Urethanbindungen miteinander verknüpft sind und die endständige langkettige Alkyl- oder Alkylengruppen mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen tragen. Typische Alkylgruppen sind beispielsweise Dodecyl- oder Stearyl-Gruppen, eine typische Alkenylgruppe ist beispielsweise eine Oleylgruppe, eine typische Arylgruppe ist die Phenylgruppe und eine typische alkylierte Arylgruppe ist beispielsweise eine Nonylphenylgruppe. Die Polyurethan-Verdicker eignen sich aufgrund ihrer verdickenden Eigenschaften und Struktur nicht als physikalisch, thermisch oder thermisch und physikalisch härtbare Bindemittel-Harze. Sie sind somit explizit verschieden von den Polyurethanen, die in den erfindungsgemäßen Basislack-Zusammensetzungen als Bindemittel eingesetzt werden können.

Darüber hinaus kann der wässrige Basislack noch mindestens einen Zusatzstoff enthalten. Beispiele für derartige Zusatzstoffe sind rückstandsfrei oder im Wesentlichen rückstandsfrei thermisch zersetzbare Salze, von Polyurethanharzen verschiedene physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare

Harze als Bindemittel, weitere Vernetzungsmittel, organische Lösemittel, Reaktivverdünner, transparente Pigmente, Füllstoffe, molekulardispers lösliche Farbstoffe, Nanopartikel, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Entlüftungsmittel, Emulgatoren, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Initiatoren für radikalische Polymerisationen, Haftvermittler, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Sag-Control-Agents (SCAs), Flammschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Sikkative, Biozide und Mattierungsmittel.

Geeignete Zusatzstoffe der vorstehend genannten Art sind beispielsweise aus

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 14, Zeile 4, bis Seite 17, Zeile 5,
- dem deutschen Patent DE 100 43 405 C1, Spalte 5, Absätze [0031] bis [0033],

bekannt. Sie werden in den üblichen und bekannten Mengen eingesetzt.

Der Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen Basislacke kann je nach den Erfordernissen des Einzelfalls variieren. In erster Linie richtet sich der Festkörpergehalt nach der für die Applikation, insbesondere Spritzapplikation, erforderlichen Viskosität, so dass er vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme weniger orientierender Versuche eingestellt werden kann.

Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Basislacke bei 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 10 bis 65 Gew.-% und insbesondere bevorzugt bei 15 bis 60 Gew.-%.

Der erfindungsgemäße Basislack ist wässrig. Der Ausdruck „wässrig“ ist dem Fachmann in diesem Zusammenhang bekannt. Gemeint ist grundsätzlich ein Basislack, der nicht ausschließlich auf organischen Lösemitteln basiert, das heißt nicht ausschließlich als Lösemittel solche auf organischer Basis enthält, sondern der im Gegenteil als Lösemittel einen signifikanten Anteil Wasser enthält. Bevorzugt ist „wässrig“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Bezug auf Beschichtungsmittel so zu verstehen, dass das jeweilige Beschichtungsmittel, insbesondere der

Basislack, einen Anteil von mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der enthaltenen Lösemittel (das heißt Wasser und organische Lösemittel), aufweist. Darunter bevorzugt beträgt der Anteil an Wasser 40 bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 bis 80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 60 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der enthaltenen Lösemittel.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke kann unter Einsatz der für die Herstellung von Basislacken üblichen und bekannten Mischverfahren und Mischaggregate erfolgen.

### **Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung**

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem

(1) ein pigmentierter wässriger Basislack auf ein Substrat aufgebracht wird,

(2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird,

(3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basislackschicht zusammen mit der Klarlackschicht gehärtet wird,

welches dadurch gekennzeichnet ist, dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, welcher mindestens eine erfindungsgemäße wässrige Dispersion enthält. Alle vorstehend genannten Ausführungen hinsichtlich der erfindungsgemäßen Dispersion und des pigmentierten wässrigen Basislacks gelten auch für das erfindungsgemäße Verfahren. Dies gilt insbesondere auch für alle bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Merkmale.

Das besagte Verfahren wird bevorzugt zur Herstellung von farbgebenden Mehrschichtlackierungen, effektgebenden Lackierungen und farb- und effektgebenden Lackierungen eingesetzt.

5 Die Applikation des erfindungsgemäßen pigmentierten wässrigen Basislacks erfolgt üblicherweise auf mit Füller oder Grundierfüller vorbehandelte Metall- oder Kunststoffsubstrate. Gegebenenfalls kann der besagte Basislack auch direkt auf dem Kunststoffuntergrund aufgebracht werden.

10 Soll ein Metallsubstrat beschichtet werden, so wird dieses vor der Applikation des Füllers oder Grundierfüllers bevorzugt noch mit einer Elektrotauchlackierung beschichtet.

15 Wird ein Kunststoffsubstrat beschichtet, so wird dieses vor der Applikation des Füllers oder Grundierfüllers bevorzugt noch vorbehandelt. Die hierzu am häufigsten angewendeten Verfahren sind das Beflammen, die Plasmabehandlung und die Corona-Entladung. Bevorzugt wird das Beflammen eingesetzt.

20 Die Applikation des erfindungsgemäßen pigmentierten wässrigen Basislacks auf ein Metallsubstrat kann in den im Rahmen der Automobilindustrie üblichen Schichtdicken im Bereich von beispielsweise 5 bis 100 Mikrometer, bevorzugt 5 bis 60 Mikrometer erfolgen. Dabei werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum  
25 Beispiel Hot-Air-Heißspritzen.

Nach der Applikation des pigmentierten wässrigen Basislacks kann dieser nach bekannten Methoden getrocknet werden. Beispielsweise können (1-Komponenten)-Basislacke, welche bevorzugt sind, bei Raumtemperatur für 1 bis 60 Minuten  
30 abgelüftet werden und darauf folgend bevorzugt bei gegebenenfalls leicht erhöhten Temperaturen von 30 bis 90°C getrocknet werden. Unter Ablüften und Trocknung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Abdunsten von organischen Lösemitteln und/oder Wasser zu verstehen, wodurch der Lack trockener, aber noch nicht

gehärtet wird, beziehungsweise noch kein vollständig vernetzter Lackfilm gebildet wird.

5 Dann wird ein handelsüblicher Klarlack nach ebenfalls gängigen Methoden appliziert, wobei die Schichtdicken wiederum in den gängigen Bereichen, beispielsweise 5 bis 100 Mikrometer, liegen.

Nach der Applikation des Klarlacks kann dieser bei Raumtemperatur für beispielsweise 1 bis 60 Minuten abgelüftet und gegebenenfalls getrocknet werden.  
10 Dann wird der Klarlack zusammen mit dem applizierten pigmentierten Basislack gehärtet. Dabei finden beispielsweise Vernetzungsreaktionen statt, wodurch eine erfindungsgemäße farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierung auf einem Substrat hergestellt wird. Die Härtung erfolgt bevorzugt thermisch bei Temperaturen von 60 bis 200°C. Als thermisch härtende Basislacke sind solche  
15 bevorzugt, die als Vernetzungsmittel ein Aminoplastharz oder ein blockiertes oder unblockiertes Polyisocyanat, bevorzugt ein Aminoplastharz, enthalten. Unter den Aminoplastharzen sind Melaminharze bevorzugt.

Die Beschichtung von Kunststoffsubstraten erfolgt im Grunde genommen analog zu  
20 der von Metallsubstraten. Allerdings wird hier im Allgemeinen bei deutlich niedrigeren Temperaturen von 30 bis 90 °C gehärtet. Bevorzugt ist daher der Einsatz von Zweikomponentenklarlacken.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können metallische und  
25 nichtmetallische Substrate, insbesondere Kunststoffsubstrate, vorzugsweise Automobilkarosserien oder Teile davon lackiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ferner zur Doppellackierung in der OEM-Lackierung eingesetzt werden. Darunter ist zu verstehen, dass ein Substrat, welches mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens beschichtet wurde, ein zweites Mal,  
30 ebenfalls mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens, lackiert wird.

Die Erfindung betrifft ferner Mehrschichtlackierungen, welche nach dem oben beschriebenen Verfahren herstellbar sind. Diese Mehrschichtlackierungen sollen im Folgenden als erfindungsgemäße Mehrschichtlackierungen bezeichnet werden.



Alle vorstehend genannten Ausführungen hinsichtlich des erfindungsgemäßen Polymerisats, des pigmentierten wässrigen Basislacks und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten entsprechend auch für die besagte Mehrschichtlackierung. Dies gilt insbesondere auch für alle bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Merkmale.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen um farbgebende Mehrschichtlackierungen, effektgebenden Lackierungen und farb- und effektgebenden Lackierungen.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft das erfindungsgemäße Verfahren, wobei es sich bei dem besagten Substrat aus Stufe (1) um eine Mehrschichtlackierung handelt, welche Fehlstellen besitzt. Bei dieser Substrat-Mehrschichtlackierung, welche Fehlstellen besitzt, handelt es sich also um eine Originallackierung, welche ausgebessert oder komplett überlackiert werden soll.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich demnach zur Ausbesserung von Fehlstellen auf Mehrschichtlackierungen. Als Fehlstellen beziehungsweise Filmfehler werden im Allgemeinen Störungen an und in der Beschichtung, die meist nach ihrer Form oder ihrem Aussehen benannt werden, bezeichnet. Dem Fachmann ist eine Vielzahl von möglichen Arten von solchen Filmfehlern bekannt. Diese werden beispielsweise in Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 235 "Filmfehler" beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei dem Substrat aus Stufe (1) um eine Mehrschichtlackierung, welche Fehlstellen aufweist.

Diese Mehrschichtlackierungen werden bevorzugt auf Automobilkarossen oder Teilen davon mit Hilfe des oben bezeichneten erfindungsgemäßen Verfahrens im Rahmen der Automobilserienlackierung hergestellt. Treten solche Fehlstellen direkt nach erfolgter OEM-Lackierung auf, so werden diese direkt ausgebessert. Man spricht daher auch von OEM-Automobilreparaturlackierung. Sind nur kleine

Fehlstellen auszubessern, so wird nicht die ganze Karosserie komplett überlackiert (Doppellackierung), sondern nur der sogenannte „Spot“ repariert. Letzterer Prozess wird „Spot Repair“ genannt. Besonders bevorzugt ist daher der Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Ausbessern von Fehlstellen auf erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen (Originallackierungen) in der OEM-Automobilreparaturlackierung.

Sofern im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Bereich der Automobilreparaturlackierung angesprochen ist, das heißt also von der Ausbesserung von Fehlstellen die Rede ist, und dabei als Substrat eine Mehrschichtlackierung, welche Fehlstellen besitzt, genannt wird, ist hiermit selbstverständlich gemeint, dass diese Substrat-Mehrschichtlackierung mit Fehlstellen (Originallackierung) in der Regel auf einem wie oben beschriebenen Metallsubstrat oder einem Kunststoffsubstrat angeordnet ist.

Damit die ausgebesserte Stelle sich farblich nicht vom Rest der Originallackierung unterscheidet, ist es bevorzugt, dass der in Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Ausbesserung von Fehlstellen eingesetzte wässrige Basislack derselbe ist, wie der, der zur Herstellung der Substrat-Mehrschichtlackierung mit Fehlstellen (Originallackierung) eingesetzt wurde.

Die vorstehend genannten Ausführungen bezüglich des erfindungsgemäßen Polymerisats und des wässrigen pigmentierten Basislacks gelten somit auch für den in Rede stehenden Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Ausbessern von Fehlstellen auf einer mehrschichtigen Lackierung. Dies gilt insbesondere auch für alle genannten bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Merkmale. Es ist weiterhin bevorzugt, dass es sich bei den auszubessernden, erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen um farbgebende Mehrschichtlackierungen, effektgebenden Lackierungen und farb- und effektgebenden Lackierungen handelt.

Die oben beschriebenen Fehlstellen auf der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung lassen sich mit Hilfe des vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens ausbessern. Hierzu kann die auszubessernde

Oberfläche der Mehrschichtlackierung zunächst angeschliffen werden. Bevorzugt wird das Anschleifen so ausgeführt, dass von der Originallackierung nur die Basislackierung und die Klarlackierung ab- oder angeschliffen werden, nicht aber die in der Regel darunter angeordnete Füllerschicht und Grundierungsschicht abgeschliffen wird. Auf diese Weise kann bei der Reparatur insbesondere auf die erneute Applikation von speziellen Grundierungen und Grundierfüllern verzichtet werden. Diese Form des Anschleifens hat sich insbesondere im Bereich der OEM-Automobilreparaturlackierung bewährt, da hier im Gegensatz zur Reparatur in einer Werkstatt in der Regel nur Fehlstellen im Schichtbereich Basislack und/oder Klarlack auftreten, jedoch insbesondere keine Fehlstellen im Bereich der darunter angeordneten Füller- und Grundierungsschichten auftreten. Fehlstellen in den letztgenannten Schichten sind eher im Bereich der Reparatur in Werkstätten anzutreffen. Beispielsweise seien Lackschäden wie Kratzer genannt, welche beispielsweise durch mechanische Einflüsse erzeugt werden und oft bis auf die Substratoberfläche (Metall- oder Kunststoffsubstrat) reichen.

Nach dem Anschleifen erfolgt die Applikation des pigmentierten wässrigen Basislacks auf die Fehlstelle in der Originallackierung in der Regel durch pneumatische Zerstäubung. Nach der Applikation des pigmentierten wässrigen Basislacks kann dieser nach bekannten Methoden getrocknet werden. Beispielsweise kann der Basislack bei Raumtemperatur für 1 bis 60 Minuten getrocknet werden und darauf folgend bei gegebenenfalls leicht erhöhten Temperaturen von 30 bis 80°C getrocknet werden. Unter Ablüften und Trocknung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Abdunsten von organischen Lösemitteln und/oder Wasser zu verstehen, wodurch der Lack noch nicht vollständig gehärtet wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass der als Vernetzungsmittel ein Aminoplastharz, bevorzugt ein Melaminharz und ein mit diesem Vernetzungsmittel reaktives Bindemittel, enthält.

Anschließend wird ein handelsüblicher Klarlack nach ebenfalls gängigen Methoden appliziert. Nach der Applikation des Klarlacks kann dieser bei Raumtemperatur für beispielsweise 1 bis 60 Minuten abgelüftet und gegebenenfalls getrocknet werden. Dann wird der Klarlack zusammen mit dem applizierten pigmentierten Basislack gehärtet.

Beim so genannten Niedrigtemperatureinbrennen erfolgt die Härtung vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 90°C. Hier werden bevorzugt Zweikomponentenklarlacke eingesetzt. Wird, wie oben beschrieben, als Vernetzungsmittel ein Aminoplastharz eingesetzt, so kommt es bei diesen  
5 Temperaturen in der Basislacksschicht nur zu einer geringen Vernetzung durch das Aminoplastharz. Neben seiner Funktion als Härter dient das Aminoplastharz hierbei auch der Plastifizierung und kann die Pigmentbenetzung unterstützen. Neben den Aminoplastharzen können auch unblockierte Isocyanate eingesetzt werden. Diese vernetzen je nach Art des eingesetzten Isocyanats schon bei Temperaturen ab 20  
10 °C.

Beim sogenannten Hochtemperatureinbrennen erfolgt die Härtung vorzugsweise bei Temperaturen von 130 bis 150°C. Hier werden sowohl Einkomponenten- als auch Zweikomponentenklarlacke eingesetzt. Wird, wie oben beschrieben als  
15 Vernetzungsmittel ein Aminoplastharz eingesetzt, so kommt es bei diesen Temperaturen in der Basislacksschicht zu einer Vernetzung durch das Aminoplastharz.

Im Rahmen der Ausbesserung von Fehlstellen auf Mehrschichtlackierungen, das heißt also, wenn das Substrat eine Fehlstellen aufweisende Originallackierung  
20 darstellt, bevorzugt eine erfindungsgemäße Fehlstellen aufweisende Mehrschichtlackierung, wird bevorzugt das Niedrigtemperatureinbrennen angewendet.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der  
25 erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen in pigmentierten wässrigen Basislacken zur Haftungsverbesserung.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können zur Haftungsverbesserung bei der Lackierung von Metall- und Kunststoffsubstraten eingesetzt werden. Ebenso lassen sie sich in der Autoreparaturlackierung einsetzen. Unter  
30 Autoreparaturlackierung ist sowohl die OEM-Automobilreparaturlackierung als auch die Automobilreparaturlackierung gemeint, welche beispielsweise in einer Werkstatt stattfindet.

Werden die besagten pigmentierten wässrigen Basislacke bei der Lackierung von Metall- und Kunststoffsubstraten eingesetzt, so führt der Einsatz der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion insbesondere zu einer Verbesserung der Haftung zwischen der Basislackschicht und der unmittelbar an diese angrenzende Klarlackschicht. Die erfindungsgemäße Dispersion wird daher bevorzugt zur Haftungsverbesserung zwischen Basislackschicht und Klarlackschicht bei der Lackierung von Metallsubstraten und Kunststoffsubstraten verwendet.

Werden die besagten pigmentierten wässrigen Basislacke bei der Autoreparaturlackierung eingesetzt, so führt der Einsatz der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion insbesondere zu einer Haftungsverbesserung zwischen Basislack und Erstlackierung. Die erfindungsgemäße wässrige Dispersion wird daher ebenfalls bevorzugt zur Verbesserung der Haftung zwischen Basislackschicht und Erstlackierung in der Autoreparaturlackierung, besonders bevorzugt in der OEM-Automobilreparaturlackierung verwendet.

Die Haftungsproblematik bei Systemen des Stands der Technik ist insbesondere dann eklatant, wenn die beschichteten Substrate der Witterung ausgesetzt sind. Entsprechende Witterungsverhältnisse lassen sich durch eine sogenannte Schwitzwasserlagerung simulieren. Der Begriff Schwitzwasserlagerung bezeichnet die Lagerung von beschichteten Substraten in einer Klimakammer nach Prüfklima CH nach DIN EN ISO 6270-2:2005-09.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen werden daher insbesondere auch verwendet, um die Haftung nach einer Schwitzwasserlagerung zu verbessern. Die Haftung wird bevorzugt mittels Dampfstrahltest nach Prüfverfahren A der DIN 55662:2009-12 untersucht.

Wenn beschichtete Substrate der Witterung ausgesetzt sind treten häufig Blasen und Quellungen auf. Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen werden daher insbesondere auch verwendet, um das Auftreten von Blasen und Quellungen in Mehrschichtlackierungen zu reduzieren oder zu verhindern. Das Vorliegen von Blasen und Quellungen kann dabei visuell begutachtet werden.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert.

Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, sind jedoch nicht einschränkend auszulegen.

5

## **Beispiele und Vergleichsbeispiele**

Sofern nicht anders angeführt, handelt es sich bei den Angaben in Teilen um Gewichtsteile und bei Angaben in Prozenten jeweils um Gewichtsprozente.

10

### **1. Eingesetzte Komponenten**

Die nachfolgend genannten und zur Herstellung der erfindungsgemäßen  
15 Dispersionen sowie der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke enthaltend die erfindungsgemäßen Dispersionen als Bindemittel und der entsprechenden Vergleichsbeispiele eingesetzten Komponenten haben die folgende Bedeutung:

Aerosol® EF-800 ist ein kommerziell erhältlicher Emulgator der Firma Cytec.

20 APS wird als Abkürzung für die chemische Verbindung Ammoniumperoxodisulfat verwendet.

1,6-HDDA wird als Abkürzung die chemische Verbindung 1,6-Hexandiol-diacrylat verwendet.

25 VEOVA™10 ist ein kommerziell erhältliches Monomer der Firma Momentive. Das Monomer ist der Vinylester der Versatic™Säure 10.

2-HEA wird als Abkürzung die chemische Verbindung 2-Hydroxyethylacrylat verwendet.

MMA wird als Abkürzung die chemische Verbindung Methacrylsäuremethylester verwendet.

30 Sipomer PAM-200 ist ein kommerziell erhältlicher Phosphatester von Polypropylenglykol Monomethylacrylat der Firma Solvay.

DMEA wird als Abkürzung die chemische Verbindung Dimethylethanolamin verwendet.

Rhodapex® CO 436 ist ein kommerziell erhältlicher Emulgator der Firma Solvay, Rhodia.

Cymel® 303 ist ein kommerziell erhältliches Melaminformaldehydharz der Firma Allnex.

5 Rheovis® AS 1130 ist ein kommerziell erhältliches Rheologieadditiv für wässrige Beschichtungsmittel der Firma BASF SE.

Pluriol® E300 ist ein kommerziell erhältliches Polyethylenglykol der Firma BASF SE.

## 2. Beispiele für Synthesen der wässrigen Dispersionen enthaltend mindestens 10 ein mehrstufiges Polymerisat

### 2.1 Herstellung der wässrigen Dispersionen BM1, BM2 und BM3 enthaltend ein Saat-Kern-Schale-Acrylat SCS1, SCS2 und SCS3 (erfindungsgemäß)

15 80 Gew.-% der Positionen 1 und 2 aus Tabelle 2.1 werden in einen Stahlreaktor (5 L Volumen) mit Rückflusskühler gegeben und auf 80°C aufgeheizt. Die restlichen Anteile der unter „Vorlage“ in Tabelle 2.1 aufgeführten Komponenten werden in einem separaten Gefäß vorgemischt. Dieses Gemisch und die Initiatorlösung werden innerhalb von 20 min in den Reaktor zu getropft, wobei in der Reaktionslösung eine  
20 Konzentration der Monomere von 6,0 Gew.-% während der gesamten Reaktionsdauer nicht überschritten wird. Im Anschluss wird 30 min gerührt. (Entspricht Stufe i.)

Die in Tabelle 2.1 unter „Mono 1“ angegebenen Komponenten werden in einem  
25 separaten Gefäß vorgemischt. Dieses Gemisch wird innerhalb von 2 Stunden in den Reaktor zu getropft, wobei in der Reaktionslösung eine Konzentration der Monomere von 6,0 Gew.-% während der gesamten Reaktionsdauer nicht überschritten wird. Im Anschluss wird 1 Stunde gerührt. (Entspricht Stufe ii.)

30 Die in Tabelle 2.1 unter „Mono 2“ angegebenen Komponenten werden in einem separaten Gefäß vorgemischt. Dieses Gemisch wird innerhalb von 1 Stunden in den Reaktor zu getropft, wobei in der Reaktionslösung eine Konzentration der Monomere

von 6,0 Gew.-% während der gesamten Reaktionsdauer nicht überschritten wird. Im Anschluss wird 2 Stunde gerührt. (Entspricht Stufe iii.)

5 Danach wird das Reaktionsgemisch auf 60°C abgekühlt und das Neutralisationsgemisch in einem separaten Gefäß vorgemischt. Das Neutralisationsgemisch wird innerhalb von 40 min in den Reaktor zu getropft, wobei der pH-Wert der Reaktionslösung auf einen pH-Wert von 6,5 bis 9,0 eingestellt wird. Anschließend wird das Reaktionsprodukt noch 30 min gerührt, auf 25°C abgekühlt und gefiltert. (Entspricht Stufe iv.)

10

**Tabelle 2.1:** Wässrige Dispersionen **BM1** bis **BM3** enthaltend Saat-Kern-Schale-Acrylate **SCS1** bis **SCS3** (erfindungsgemäß)

		<b>BM1</b>	<b>BM2</b>	<b>BM3</b>
	<b>Vorlage</b>			
1	VE-Wasser	43,54	43,54	41,81
2	EF 800	0,18	0,19	0,18
3	Styrol	0,5	0,5	0,48
4	n-Butylacrylat			0,68
5	Ethylacrylat	0,55	0,55	
	<b>Initiatorlösung</b>			
6	VE-Wasser	0,55	0,53	0,53
7	APS	0,02	0,02	0,02
	<b>Mono 1</b>			
8	VE-Wasser	13,31	13,31	12,78
9	EF 800	0,15	0,15	0,15
10	APS	0,02	0,02	0,02
11	Styrol	5,84	5,84	5,61
12	n-Butylacrylat			13,6
13	Ethylacrylat	11,05	9,47	
14	1,6-HDDA	0,35	0,35	0,34
15	VEOVA™10		1,58	
	<b>Mono 2</b>			



16	VE-Wasser	5,97	5,97	5,73
17	EF 800	0,07	0,07	0,07
18	APS	0,02	0,02	0,02
19	Methacrylsäure	0,74	0,74	0,71
20	2-HEA	0,31	0,99	0,85
21	n-Butylacrylat			1,87
22	Ethylacrylat	3,04	3,04	
23	MMA		0,6	0,58
24	Sipomer PAM	0,68		
25	VEOVA™10			1,87
	<b>Neutralisation</b>			
26	VE-Wasser	6,75	6,75	6,48
27	Butylglykol	4,96	4,96	4,76
28	DMEA	0,79	0,79	0,76
	<b>pH-Wert</b>	7,2	8,5	8,2

Der Festkörper wurde zur Reaktionskontrolle bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 angegeben:

5 **Tabelle 2.2: Festkörper der wässrigen Dispersionen BM1 bis BM3**

	<b>BM1</b>	<b>BM2</b>	<b>BM3</b>
<b>Festkörpergehalt [%]</b>	23,7	21,5	25,4

Nach jeder Stufe i) bis iv) wurde die Teilchengröße der Polymerisate mittels dynamischer Lichtstreuung nach DIN ISO 13321 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 wiedergegeben.

10

**Tabelle 2.3: Teilchengrößen in nm der Saat-Kern-Schale-Acrylate SCS1 bis SCS3 nach jeder Stufe i) bis iv)**

		<b>SCS1</b>	<b>SCS2</b>	<b>SCS3</b>
i	<b>Nach „Vorlage“</b>	60	70	70
ii	<b>Nach „Mono 1“</b>	140	130	153
iii	<b>Nach „Mono 2“</b>	210	212	194
iv	<b>nach Neutralisation</b>	236	225	236

Jede der angegebenen Monomermischungen wurde einzeln polymerisiert und im Anschluss die Glasübergangstemperatur mittels DSC nach Norm DIN 53765 bestimmt. Zusätzlich wurde die Glasübergangstemperatur für das gesamte Polymerisat, nach Neutralisation, mittels DSC nach Norm DIN 53765 bestimmt.  
Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 angegeben.

**Tabelle 2.4: Glasübergangstemperaturen in °C einzelnen Stufen der Saat-Kern-Schale-Acrylate SCS1 bis SCS3**

		SCS1	SCS2	SCS3
i	„Vorlage“	33	36	32
ii	„Mono 1“	-12	-15	-11
iii	„Mono 2“	9	-1	-5
	<b>gesamtes Polymerisat</b>	-8	-10	-11

## 2.2 Herstellung einer wässrigen Dispersion BM5 enthaltend ein dreistufiges Acrylat SCS5 (gemäß Korea Polym. J., Vol. 7, No. 4, S. 213-222; nicht erfindungsgemäß)

Die Komponenten 1 bis 4 aus Tabelle 2.5 werden in einen Stahlreaktor (5 L Volumen) mit Rückflusskühler gegeben und auf 80°C aufgeheizt. Die Initiatorlösung (Tabelle 2.5, Position 5 und 6) wird innerhalb von 5 min in den Reaktor zu getropft. Im Anschluss wird 30 min gerührt.

Die in Tabelle 2.5 unter „Mono 1“ angegebenen Komponenten werden in einem separaten Gefäß vorgemischt. Dieses Gemisch wird innerhalb von 2 Stunden in den Reaktor zu getropft. Im Anschluss wird 1 Stunde gerührt.

Die in Tabelle 2.5 unter „Mono 2“ angegebenen Komponenten werden in einem separaten Gefäß vorgemischt. Dieses Gemisch wird innerhalb von 1 Stunden in den Reaktor zu getropft. Im Anschluss wird 1 Stunde gerührt.

Danach wird das Reaktionsgemisch auf 60°C abgekühlt und das Neutralisationsgemisch (Tabelle 2.5, Positionen 20 bis 22 in einem separaten Gefäß vorgemischt. Das Neutralisationsgemisch wird innerhalb von 40 min in den Reaktor zu getropft. Anschließend wird das Reaktionsprodukt noch 30 min gerührt, auf 25°C abgekühlt.

5

**Tabelle 2.5: Mehrstufiges Acrylat BM5**

		<b>BM5</b>
	<b>Vorlage</b>	
1	VE-Wasser	43,54
2	Rhodapex CO 436	0,16
3	Styrol	0,5
4	Ethylacrylat	0,55
	<b>Initiatorlösung</b>	
5	VE-Wasser	0,55
6	APS	0,02
	<b>Mono 1</b>	
7	VE-Wasser	13,31
8	Rhodapex CO 436	0,13
9	APS	0,02
10	Styrol	5,84
11	Ethylacrylat	11,05
12	1,6-HDDA	0,35
	<b>Mono 2</b>	
13	VE-Wasser	5,97
14	Rhodapex CO 436	0,06
15	APS	0,02
16	Methacrylsäure	0,74
17	2-HEA	0,99
18	Ethylacrylat	3,04
19	MMA	0,6
	<b>Neutralisation</b>	
20	VE-Wasser	6,75
21	Butylglykol	4,96

22	DMEA	0,79
	pH-Wert	8,1

Der Festkörpergehalt betrug 23,4 %.

Nach jeder Stufe i) bis iv) wurde die Teilchengröße des Polymerisats mittels dynamischer Lichtstreuung nach DIN ISO 13321 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.6 wiedergegeben.

**Tabelle 2.6: Teilchengrößen in nm des Acrylats SCS5 nach jeder Stufe i) bis iv)**

		SCS5
i	Nach „Vorlage“	110
ii	Nach „Mono 1“	196
iii	Nach „Mono 2“	223
iv	nach Neutralisation	310

Jede der angegebenen Monomermischungen wurde einzeln polymerisiert und im Anschluss die Glasübergangstemperatur mittels DSC nach Norm DIN 53765 bestimmt. Zusätzlich wurde die Glasübergangstemperatur für das gesamte Polymerisat, nach Neutralisation, mittels DSC nach Norm DIN 53765 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.7 angegeben.

15

**Tabelle 2.7: Glasübergangstemperaturen in °C der einzelnen Stufen des mehrstufigen Acrylats SCS5**

		SCS5
i	„Vorlage“	32
ii	„Mono 1“	26
iii	„Mono 2“	35
	gesamtes Polymerisat	26

20

### 3. Beispiele für Lackformulierungen

#### 3.1 Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacke A1 und A2 auf Basis der wässrigen Dispersion BM5 (gemäß Korea Polym. J., Vol. 7, No. 4, S. 213-222)

5

10

15

Die in der Tabelle 3.1 unter „wässrige Phase“ aufgeführten Komponenten werden in der angegebenen Reihenfolge zu einer wässrigen Mischung zusammengemischt. Im nächsten Schritt wird aus den unter „organische Phase“ aufgeführten Komponenten eine organische Mischung hergestellt. Die organische Mischung wird zur wässrigen Mischung gegeben. Sodann wird 10 min lang gerührt und mit Hilfe von deionisiertem Wasser und Dimethanolamin auf einen pH Wert von 8 und eine Spritzviskosität von 90-95 mPa·s bei einer Scherbelastung von 1000 s<sup>-1</sup>, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter (Gerät Rheolab QC mit Temperiersystem C-LTD80/QC der Firma Anton Paar) bei 23 °C, eingestellt.

**Tabelle 3.1:** Wasserbasislacke **A1** und **A2** (nicht erfindungsgemäß)

	<b>A1</b>	<b>A2</b>
<b>Wässrige Phase</b>		
3%ige Na-Mg-Schichtsilikatlösung	10,00	
Wässrige Dispersion <b>BM5</b> (gemäß Korea Polym. J., Vol. 7, No. 4, S. 213-222)	28,40	28,40
deionisiertes Wasser	30,30	39,30
Polyester; hergestellt gemäß Beispiel D, Spalte 16, Z. 37-59 der DE 40 09 858 A1	2,70	2,70
n-Butoxypropanol	3,20	3,20
Melaminformaldehydharz (Cymel® 303 der Firma Allnex)	3,20	3,20
10%iges Dimethylethanolamin in Wasser	2,30	2,30

Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat; hergestellt gemäß S. 7, Z. 55 bis S.8, Z. 23 der DE 4437535 A1	3,60	3,60
Rheovis® AS 1130 (erhältlich von BASF SE)	1,50	2,50
<b>Organische Phase</b>		
Butylglykol	7,00	7,00
Pluriol® E300 der Firma BASF SE	2,80	2,80
Aluminiumpigment, erhältlich von Firma Altana- Eckart (Alu Stapa Hydrolux 8154)	5,00	5,00

### 3.2 Herstellung der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke A3 und A4 auf Basis der wässrigen Dispersion BM1

- 5 Die in der Tabelle 3.2 unter „wässrige Phase“ aufgeführten Komponenten werden in der angegebenen Reihenfolge zu einer wässrigen Mischung zusammengerührt. Im nächsten Schritt wird aus den unter „organische Phase“ aufgeführten Komponenten eine organische Mischung hergestellt. Die organische Mischung wird zur wässrigen Mischung gegeben. Sodann wird 10 min lang gerührt und mit Hilfe von deionisiertem
- 10 Wasser und Dimethanolamin auf einen pH Wert von 8 und eine Spritzviskosität von  $100 \pm 5$  mPa·s (**A3**) bzw.  $140 \pm 5$  mPa·s (**A4**) bei einer Scherbelastung von  $1000 \text{ s}^{-1}$ , gemessen mit einem Rotations-Viskosimeter (Gerät Rheolab QC mit Temperiersystem C-LTD80/QC der Firma Anton Paar) bei  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , eingestellt.

**Tabelle 3.2:** Erfindungsgemäße Wasserbasislacke **A3** und **A4**

	<b>A3</b>	<b>A4</b>
<b>Wässrige Phase</b>		
3%ige Na-Mg-Schichtsilikatlösung		10,00
Wässrige Dispersion <b>BM1</b>	30,05	30,05
deionisiertes Wasser	29,15	20,35
Polyester; hergestellt gemäß Beispiel D, Spalte 16, Z. 37-59 der DE 40 09 858 A1	2,70	2,70
n-Butoxypropanol	3,20	3,20
Melaminformaldehydharz (Cymel® 303 der Firma Allnex)	3,20	3,20
deionisiertes Wasser	10,00	10,00
Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat; hergestellt gemäß S. 7, Z. 55 bis S.8, Z. 23 der DE 4437535 A1	3,60	3,60
Rheovis® AS 1130 (erhältlich von BASF SE)	1,50	1,30
10%iges Dimethylethanolamin in Wasser	1,80	0,80
<b>Organische Phase</b>		
Butylglykol	7,00	7,00
Pluriol® E300 der Firma BASF SE	2,80	2,80
Aluminiumpigment, erhältlich von Firma Altana-Eckart (Alu Stapa Hydrolux 8154)	5,00	5,00

### 3.3 Herstellung der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke A6 und A7 auf Basis der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen BM2 und BM3

Die in der Tabelle 3.3 unter „wässrige Phase“ aufgeführten Komponenten werden in der angegebenen Reihenfolge zu einer wässrigen Mischung zusammengerührt. Im nächsten Schritt wird aus den unter „organische Phase“ aufgeführten Komponenten eine organische Mischung hergestellt. Die organische Mischung wird zur wässrigen Mischung gegeben. Sodann wird 10 min lang gerührt und mit Hilfe von deionisiertem Wasser und Dimethanolamin auf einen pH Wert von 8 und eine Spritzviskosität von 120±5 mPa·s (**A6** und **A7**) bei einer Scherbelastung von 1000 s<sup>-1</sup>, gemessen mit einem Rotations-Viskosimeter (Gerät Rheolab QC mit Temperiersystem C-LTD80/QC der Firma Anton Paar) bei 23 °C, eingestellt.

**Tabelle 3.3:** Erfindungsgemäße Wasserbasislacke **A6** und **A7**

	<b>A6</b>	<b>A7</b>
<b>Wässrige Phase</b>		
3%ige Na-Mg-Schichtsilikatlösung	10,00	10,00
Wässrige Dispersion <b>BM2</b>	30,45	
Wässrige Dispersion <b>BM3</b>		26,15
deionisiertes Wasser	19,50	23,80
Polyester; hergestellt gemäß Beispiel D, Spalte 16, Z. 37-59 der DE 40 09 858 A1	2,70	2,70
n-Butoxypropanol	3,20	3,20
Melaminformaldehydharz (Cymel® 303 der Firma Allnex)	3,20	3,20
deionisiertes Wasser	10,00	10,00
Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat; hergestellt gemäß S. 7, Z. 55 bis S.8, Z. 23 der DE 4437535 A1	3,60	3,60
Rheovis® AS 1130 (erhältlich von BASF SE)	1,75	1,75
10%iges Dimethylethanolamin in Wasser	0,80	0,80



<b>Organische Phase</b>		
Butylglykol	7,00	7,00
Pluriol® E300 der Firma BASF SE	2,80	2,80
Aluminiumpigment, erhältlich von Firma Altana-Eckart (Alu Stapa Hydrolux 8154)	5,00	5,00

## Ergebnisse

### 5 4.1 Methodenbeschreibungen

#### 4.1.1 Bestimmung der Helligkeit und des Flop-Indexes

Zur Bestimmung der Helligkeit oder des Flop-Indexes wird eine erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung (oder eine Vergleichszusammensetzung) als Wasserbasislack auf ein mit einer Füllerlackierung beschichtetes Stahlblech der Abmessungen 32 x 60 cm mittels Zweifachauftrag appliziert, wobei die Applikation im ersten Schritt elektrostatisch mit einer Trockenschichtdicke von 8-9 µm erfolgt und die Applikation im zweiten Schritt nach einer 2-minütigen Ablüftzeit bei Raumtemperatur (18 bis 23°C) pneumatisch mit einer Trockenschichtdicke von 4-5 µm erfolgt. Die resultierende Wasserbasislackschicht wird anschließend nach erneuter Ablüftzeit bei Raumtemperatur von 5 Minuten im Umluftofen für 5 Minuten bei 80 °C getrocknet. Auf die getrocknete Wasserbasislackschicht wird ein handelsüblicher Zweikomponenten-Klarlack (ProGloss® der BASF Coatings GmbH) mit einer Trockenschichtdicke von 40-45 µm appliziert. Die resultierende Klarlackschicht wird während einer Dauer 10 Minuten bei Raumtemperatur (18 bis 23°C) abgelüftet. Anschließend erfolgt eine Härtung im Umluftofen bei 140 °C für weitere 20 Minuten. Das entsprechend beschichtete Substrat wird mit Hilfe eines Spektralphotometers der Firma X-Rite (X-Rite MA68 Multi-Angle Spectrophotometer) vermessen. Dabei wird die Oberfläche mit einer Lichtquelle beleuchtet. Unter verschiedenen Winkeln wird eine spektrale Detektion im sichtbaren Bereich durchgeführt. Aus den so erhaltenen spektralen Messwerten können, unter Einbeziehung der Normspektralwerte sowie des Reflektionsspektrums der

eingesetzten Lichtquelle, Farbwerte im CIEL\*a\*b\*-Farbraum berechnet werden, wobei L\* die Helligkeit, a\* den Rot-Grün-Wert und b\* den Gelb-Blau-Wert charakterisieren. Dieses Verfahren ist zum Beispiel in der ASTM E2194-12 insbesondere für Beschichtungen beschrieben, die wenigstens ein Effektpigment als Pigment enthalten. Der oft für die Quantifizierung des sogenannten Metallic-Effekts herangezogene abgeleitete Wert ist der sogenannte Flop-Index, welcher die Abhängigkeit der Helligkeit vom Beobachtungswinkel beschreibt (vgl. A.B.J. Rodriguez, JOCCA, 1992 (4), S. 150-153). Aus den ermittelten Helligkeitswerten für die Betrachtungswinkel 15°, 45° und 110° kann der so genannte Flop-Index (FL) nach der Formel

$$FL = 2,69 (L^*_{15^\circ} - L^*_{110^\circ})^{1,11} / (L^*_{45^\circ})^{0,86}$$

berechnet werden, wobei L\* für den im jeweiligen Messwinkel (15°, 45° und 110°) gemessenen Helligkeitswert steht.

#### 4.1.2 Beurteilung der Appearance vor und nach Schwitzwasserbelastung

Die Beurteilung des Verlaufes bzw. der Welligkeit der beschichteten Substrate wird mit einem Wave scan Messgerät der Firma Byk/Gardner durchgeführt. Die beschichteten Substrate werden wie unter Punkt 4.1.1 (Bestimmung der Helligkeit und des Flop-Indexes) beschrieben mittels eines Zweifachauftrags hergestellt.

Zu diesem Zweck wird ein Laserstrahl unter einem Winkel von 60° auf die zu untersuchende Oberfläche gerichtet, und es werden auf einer Messstrecke von 10 cm die Schwankungen des reflektierten Lichts im sogenannten short wave-Bereich (0,3 bis 1,2 mm) und im sogenannten long wave-Bereich (1,2 bis 12 mm) mit Hilfe des Messgeräts registriert (long wave = LW; short wave = SW; je niedriger die Werte, desto besser ist das Erscheinungsbild). Außerdem wird als Maß der Schärfe eines in der Oberfläche des Mehrschichtaufbaus reflektierten Bildes mit Hilfe des Messgerätes die Kenngröße „distinctness of image“ (DOI) bestimmt (je höher der Wert, desto besser ist das Erscheinungsbild).

Diese Messungen werden vor und nach Schwitzwasserbelastung durchgeführt. Dazu werden die beschichteten Substrate über einen Zeitraum von 10 Tagen in einer Klimakammer nach Prüfklima CH nach DIN EN ISO 6270-2 (Datum: September 2005) gelagert. Anschließend werden die beschichteten Substrate 24 Stunden nach Entnahme aus der Klimakammer visuell bezüglich einer Quellung und Blasenbildung untersucht sowie der Verlauf bzw. die Welligkeit beurteilt.

Das Auftreten von Blasen wird dabei folgendermaßen durch eine Kombination von 2 Werten beurteilt:

- Die Anzahl der Blasen wird durch eine Mengenangabe von 1 bis 5 bewertet, wobei mit m1 sehr wenige und m5 sehr viele Blasen bezeichnet werden.
- Die Größe der Blasen wird durch eine Größenangabe ebenfalls von 1 bis 5 bewertet, wobei mit g1 sehr kleine und g5 sehr große Blasen bezeichnet werden.

Die Bezeichnung m0g0 bedeutet demzufolge eine blasenfreie Lackierung nach Schwitzwasserlagerung und stellt bezüglich Blasenbildung ein iO-Ergebnis dar.

#### 4.1.3 Bestimmung der Haftungseigenschaften

Zur Bestimmung der Haftungseigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen (oder von Vergleichszusammensetzungen), werden Mehrschichtlackierungen nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

##### Originallackierung

Auf einem mit einer gehärteten Elektrotauchlackierung (CathoGuard® 500 der BASF Coatings GmbH) beschichteten metallischen Substrat der Abmessung 10 x 20 cm wird der Wasserbasislack mittels Zweifachauftrag appliziert; die Applikation im ersten Schritt erfolgt elektrostatisch mit einer Zielschichtdicke von 8-9 µm, im zweiten Schritt wird nach einer 2-minütigen Ablüftzeit bei Raumtemperatur pneumatisch mit einer Zielschichtdicke von 4-5 µm appliziert. Die resultierende Wasserbasislackschicht wird anschließend nach erneuter Ablüftzeit bei Raumtemperatur von 5 Minuten im Umluftofen für 5 Minuten bei 80 °C getrocknet. Auf die getrocknete

Wasserbasislackschicht wird ein handelsüblicher Zweikomponenten-Klarlack (ProGloss der BASF Coatings GmbH) mit einer Zielschichtdicke von 40-45 µm appliziert. Die resultierende Klarlackschicht wird während 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet; anschließend erfolgt die Härtung im Umluftofen bei 140 °C für weitere 20 Minuten. Der so zu erhaltende Aufbau wird im Folgenden als Originallackierung bezeichnet (Aufbau **a**).

Alternativ wird die Aushärtung der Basislack- und Klarlackschicht bei 60 Minuten / 140 °C (im Folgenden als überbrannte Originallackierung bezeichnet; Aufbau **c**) durchgeführt.

### Reparaturlackierungen

Auf die Originallackierung bzw. alternativ auf die überbrannten Originallackierungen wird der Wasserbasislack wiederum mittels Zweifachauftrag appliziert, wobei die Applikation im ersten Schritt elektrostatisch (Zielschichtdicke von 8-9 µm und nach einer 2-minütigen Ablüftzeit bei Raumtemperatur im zweiten Schritt pneumatisch (Zielschichtdicke von 4-5 µm) erfolgt. Die resultierende Wasserbasislackschicht wird anschließend nach erneuter 5-minütiger Ablüftzeit bei Raumtemperatur im Umluftofen für 10 Minuten bei 80 °C getrocknet. Auf diese getrocknete Wasserbasislackschicht wird ein handelsüblicher Zweikomponentenklarlack (ProGloss der BASF Coatings GmbH) mit einer Zielschichtdicke von 40-45 µm appliziert. Die resultierende Klarlackschicht wird 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet; anschließend erfolgt die Härtung im Umluftofen bei 140 °C für weitere 20 Minuten. Der so zu erhaltende Aufbau wird im Folgenden als Reparaturlackierung bezeichnet; je nach Trocknungsbedingungen der Originallackierung ergeben sich zwei verschiedene Mehrschichtaufbauten: Aufbau **A** ist eine Reparaturlackierung auf Aufbau **a**; Aufbau **C** ist eine Reparaturlackierung auf Aufbau **c**.

Zur Beurteilung der technologischen Eigenschaften der Mehrschichtaufbauten wurden Gitterschnitte nach DIN EN ISO 2409 durchgeführt (Note GT 0 bis GT 5; 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert). Die entsprechenden Untersuchungen wurden an den unbelasteten Proben vorgenommen sowie nach einer Schwitzwasserbelastung. Die Durchführung der Schwitzwasserbelastung inkl.

anschließender Beurteilung der belasteten Proben hinsichtlich Quellung und Blasenbildung erfolgt wie unter Punkt **4.1.2** (Beurteilung der Appearance vor und nach Schwitzwasserbelastung) beschrieben.

#### 5 **4.1.4 Bestimmung der Anfallviskosität**

Die Bestimmung der Anfallviskosität erfolgt nach Einwiegen der Basislackkomponenten gemäß der im Folgenden beschriebenen Herstellvorschriften, jedoch vor Einstellung der jeweiligen Materialien auf einen pH-  
10 Wert von 8 mittels Dimethanolamin sowie einer vorgegebenen Spritzviskosität, indem die Viskosität bei einer Scherbelastung von  $1000 \text{ s}^{-1}$  mit einem Rotations-Viskosimeter (Gerät Rheolab QC mit Temperiersystem C-LTD80/QC der Firma Anton Paar) bei  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen wird.

#### 15 **4.1.6 Bestimmung des Festkörpers**

Die Bestimmung des Festkörperanteils der Basislacke erfolgt gemäß DIN EN ISO 3251, Tabelle A.1 (Datum: 1.6.2008). Dabei werden 1 g Probe in eine vorher getrocknete Aluminiumschale eingewogen und 60 Minuten bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  im  
20 Trockenschrank getrocknet, im Exsikkator abgekühlt, und dann zurückgewogen. Der Rückstand bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Probe entspricht dem Festkörperanteil.

#### 25 **4.2 Vergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Wasserbasislack A3 und dem nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislack A2 hinsichtlich Farbton und Haftung**

Die Untersuchungen an den Wasserbasislacken **A2** sowie **A3** erfolgen gemäß der vorstehend beschriebenen Methoden. Tabelle 4.1 und 4.2 fassen die Ergebnisse  
30 zusammen.

#### 4.2.1 Vergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Wasserbasislack A3 und dem nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislack A2 hinsichtlich Farbton

Tabelle 4.1: Ergebnisse hinsichtlich Farbton

	<b>A2</b>	<b>A3</b>
L* <sub>15°</sub>	118,2	124,3
L* <sub>25°</sub>	99,0	103,0
L* <sub>45°</sub>	66,1	66,6
L* <sub>75°</sub>	44,2	42,8
L* <sub>110°</sub>	36,8	35,4
<b>Flop-Index</b>	<b>9,7</b>	<b>10,6</b>

5

Der Einsatz der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion **BM1** enthaltend das Saat-Kern-Schale-Acrylat **SCS1** im Wasserbasislack **A3** führt im Vergleich zur Referenz, der nicht erfindungsgemäßen Dispersion **BM5** enthaltend das mehrstufige Acrylat **SCS5** im Wasserbasislack **A2** zu einer Erhöhung des Flop-Indexes, also zu einer Verbesserung der Aluminiumflake-Orientierung.

10

#### 4.2.2 Vergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Wasserbasislack A3 und dem nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislack A2 hinsichtlich Haftung vor und nach Schwitzwasserbelastung

15

Tabelle 4.2: Ergebnisse Haftung vor und nach Schwitzwasserbelastung

Haftung Originallackierung vor/nach Schwitzwasserbelastung		
<b>Einbrennbedingung Klarlack im Originalaufbau</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>
Aufbau <b>a</b> vor Schwitzwasserbelastung	GT0	GT0
Aufbau <b>a</b> nach Schwitzwasserbelastung	GT0	GT0

Reparaturhaftung vor Schwitzwasserbelastung		
Einbrennbedingung Klarlack im Originalaufbau	A2	A3
A: Standard (140 °C / 20 Minuten)	GT0	GT0
C: überbrannt (140 °C / 60 Minuten)	GT3	GT0
Reparaturhaftung nach Schwitzwasserbelastung		
Einbrennbedingung Klarlack im Originalaufbau	A2	A3
A: Standard (140 °C / 20 Minuten)	GT0	GT0
C: überbrannt (140 °C / 60 Minuten)	GT1	GT0

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack **A3** basierend auf der wässrigen Dispersion **BM1** enthaltend das Saat-Kern-Schale-Acrylat **SCS1** zeigt in keinem der Mehrschichtaufbauten Probleme hinsichtlich Haftung. Hingegen weist der nicht erfindungsgemäße Wasserbasislack **A2** basierend auf der nicht erfindungsgemäße wässrigen Dispersion **BM5** enthaltend das mehrstufige Acrylat **SCS5** bei Überbrennung des Klarlackes der Originallackierung mit 140 °C für 60 Minuten (Aufbau **C**), insbesondere vor Schwitzwasserbelastung eine schlechtere Haftung auf (Trennebene: Reparaturaufbau auf Originalaufbau).

10

15

### 4.3 Vergleich der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke A4, A6 und A7 mit dem nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislack A1

#### 4.3.1 Vergleich der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke A4, A6 und A7 mit dem nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislack A1 hinsichtlich Farbton

	<b>A1</b>	<b>A4</b>	<b>A6</b>	<b>A7</b>
L* <sub>15°</sub>	125,5	134,7	127,1	128,6
L* <sub>25°</sub>	102,27	105,1	103,8	104,2
L* <sub>45°</sub>	64,0	60,6	64,5	63,8
L* <sub>75°</sub>	41,1	38,1	40,8	40,3
L* <sub>110°</sub>	34,2	32,5	34,0	33,9
<b>Flop-Index</b>	<b>11,3</b>	<b>13,4</b>	<b>11,5</b>	<b>11,8</b>

Der Einsatz der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen **BM1**, **BM2** und **BM3** in den erfindungsgemäßen Wasserbasislacken **A4**, **A6** und **A7** führt in allen Fällen zu einer teilweise signifikanten Verbesserung des Flop-Indexes im Vergleich zum nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislack **A1** enthaltend die nicht erfindungsgemäße wässrige Dispersion **BM5**.

#### 4.3.2 Vergleich der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke A4, A6 und A7 mit dem nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislack A1 hinsichtlich Appearance nach Schwitzwasserbelastung

<b>Nach Schwitzwasserbelastung</b>	<b>A1</b>	<b>A4</b>	<b>A6</b>	<b>A7</b>
LW:	2,3	2,8	1,8	2,6
SW:	18,5	9,3	9,9	13,9
DOI:	82,2	85,5	87,3	85,1
Quellung:	b.i.O	i.O	i.O	i.O
Blasenbildung	m1/g1	m0/g0	m0/g0	m0/g0

i.O. = in Ordnung

b.i.O = bedingt in Ordnung

m = Anzahl an Blasen

g = Größe der Blasen



Bezüglich Quellung und Blasenbildung nach Schwitzwasserbelastung weist der nicht erfindungsgemäße Wasserbasislack **A1** enthaltend die nicht erfindungsgemäße Dispersion **BM5** Schwächen auf, wohingegen die Wasserbasislacke enthaltend die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen alle als in Ordnung einzustufen sind.

5

Gegenüber der Referenz (Wasserbasislack **A1** auf Basis von **BM5**) zeigen die Wasserbasislacke **A4**, **A6** und **A7** auf Basis von **BM1**, **BM2** und **BM3** Vorteile hinsichtlich short wave (SW) und sowie DOI nach Schwitzwasserbelastung.

## Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion, enthaltend mindestens ein Polymerisat, herstellbar durch

- 5
- i. Polymerisation einer Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren A durch Emulsionspolymerisation in Wasser unter Verwendung mindestens eines Emulgators und mindestens eines wasserlöslichen Initiators, wobei
- ein aus den Monomeren A hergestelltes Polymer eine
- 10 Glasübergangstemperatur von 10 bis 55 °C hat,
- ii. Polymerisation einer Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren B durch Emulsionspolymerisation in Wasser unter Verwendung mindestens eines Emulgators und mindestens eines wasserlöslichen Initiators in Gegenwart des unter i. erhaltenen Polymerisats,
- 15 wobei
- in der Reaktionslösung eine Konzentration der Monomere von 6,0 Gew.-% während der gesamten Reaktionsdauer nicht überschritten wird, und
- die Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren B mindestens
- 20 ein mehrfach olefinisch ungesättigtes Monomer enthält,
- iii. Polymerisation einer Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren C durch Emulsionspolymerisation in Wasser unter Verwendung mindestens eines Emulgators und mindestens eines wasserlöslichen Initiators in Gegenwart des unter ii. erhaltenen Polymerisats,
- 25 wobei
- in der Reaktionslösung eine Konzentration der Monomere von 6,0 Gew.-%, während der gesamten Reaktionsdauer nicht überschritten wird, und
- iv. Einstellung des pH-Werts der Reaktionslösung auf einen pH-Wert von
- 30 6,5 bis 9,0,

dadurch gekennzeichnet, dass

- a. die Mischung von olefinisch ungesättigten Monomeren A von 0 Gew.-% bis weniger als 50,0 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere mit einer Löslichkeit in Wasser von  $< 0,5$  g/l bei  $25^{\circ}\text{C}$ , enthält,  
in der Reaktionslösung aus Stufe i. eine Konzentration der Monomere A von 6,0 Gew.-% nicht überschritten wird,  
5 und das resultierende Polymerisat nach der Stufe i. eine Teilchengröße von 20 bis 110 nm, hat,
- b. ein aus den Monomeren B hergestelltes Polymer eine Glasübergangstemperatur von  $-35$  bis  $12^{\circ}\text{C}$  hat, und  
10 das resultierende Polymerisat nach der Stufe ii. eine Teilchengröße von 130 bis 200 nm hat,
- c. ein aus den Monomeren C hergestelltes Polymer eine Glasübergangstemperatur von  $-50$  bis  $15^{\circ}\text{C}$  hat, und  
15 das resultierende Polymerisat nach der Stufe iii. eine Teilchengröße von 150 bis 280 nm hat.
2. Wässrige Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse der Monomermischung A, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomermischungen A, B, und C, 1 bis 10 % beträgt, die Masse der Monomermischung B, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomermischungen A, B, und C, 60 bis 80 % beträgt und die Masse der Monomermischung C, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomermischungen A, B, und C, 10 bis 30 % beträgt.
- 20
3. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die unter i., ii. und iii. verwendeten Emulgatoren jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus ethoxylierten und propoxylierten Alkanolen mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen.
- 25
4. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomermischung A mindestens einen einfach ungesättigten Ester der (Meth)acrylsäure mit einem unsubstituierten Alkylrest
- 30

und/oder mindestens ein vinylich, einfach ungesättigtes Monomer mit einem aromatischen Rest an der Vinylgruppe enthält.

- 5 5. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomermischung B mindestens ein mehrfach olefinisch ungesättigtes Monomer und mindestens einen einfach ungesättigten Ester der (Meth)acrylsäure mit einem unsubstituierten Alkylrest enthält.
- 10 6. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet dass die Monomermischung C mindestens eine alpha-beta ungesättigte Carbonsäure, mindestens einen einfach ungesättigten Ester der (Meth)acrylsäure mit einem mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituierten Alkylrest und mindestens einen einfach ungesättigten Ester der  
15 (Meth)acrylsäure mit einem unsubstituierten Alkylrest enthält.
7. Pigmentierter wässriger Basislack, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens eine wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
- 20 8. Pigmentierter wässriger Basislack gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der gewichtsprozentuale Anteil des mindestens einen in der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthaltenen Polymerisats, bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen  
25 Basislacks 1,0 bis 24,0 Gew.-% beträgt.
9. Pigmentierter wässriger Basislack nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass er als weiteres Bindemittel mindestens ein Polyurethanharz enthält.
- 30 10. Pigmentierter wässriger Basislack nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass er ein mittels olefinisch ungesättigten

Monomeren gepfropftes Polyurethanharz, welches zudem Hydroxylgruppen enthält, sowie ein Melaminharz umfasst.

5 11. Verwendung einer wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in pigmentierten wässrigen Basislacken zur Haftungsverbesserung.

12. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem

10 (1) ein pigmentierter wässriger Basislack auf ein Substrat aufgebracht wird,

(2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird,

(3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basislackschicht zusammen mit der Klarlackschicht gehärtet wird,

15 dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10 eingesetzt wird.

20 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Substrat aus Stufe (1) um eine Mehrschichtlackierung handelt, welche Fehlstellen besitzt.

14. Mehrschichtlackierung, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 12.

25 15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der als Substrat eingesetzten und Fehlstellen aufweisenden Mehrschichtlackierung um eine solche gemäß Anspruch 14 handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/054203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C09D175/00  
ADD.  
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)  
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 practicable, search terms used)  
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/111100 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 24 November 2005 (2005-11-24) paragraph [0010] paragraph [0047] - paragraph [0053] abstract; claims 1, 5, 9, 10, 16-21, 28; example I; tables 1 - 14	1-15
X	US 2004/134791 A1 (TOI TERUZO [JP] ET AL) 15 July 2004 (2004-07-15) paragraph [0010] - paragraph [0015] paragraph [0081] - paragraph [0083] abstract; claims 1, 6-10; examples 1-6; tables 1, 2	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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 application or patent 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  3 April 2017	Date of mailing of the international search report  10/04/2017
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Glomm, Bernhard
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/054203

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/104664 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 5 October 2006 (2006-10-05) paragraph [0007] paragraph [0020] - paragraph [0021] abstract; claims 1, 2, 19, 20; examples 1, 2; tables 1-3 -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/054203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005111100	A1	24-11-2005	US 2005250901 A1
			US 2007218274 A1
			WO 2005111100 A1
-----			
US 2004134791	A1	15-07-2004	AU 2003289354 A1
			CA 2511883 A1
			GB 2410953 A
			KR 20050092725 A
			US 2004134791 A1
			US 2008131714 A1
			WO 2004061025 A1
-----			
WO 2006104664	A1	05-10-2006	BR PI0612174 A2
			CN 101146623 A
			EP 1868736 A1
			KR 20070108915 A
			US 2005228124 A1
			WO 2006104664 A1
-----			



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09D175/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/111100 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 24. November 2005 (2005-11-24) Absatz [0010] Absatz [0047] - Absatz [0053] Zusammenfassung; Ansprüche 1, 5, 9, 10, 16-21, 28; Beispiel I; Tabellen 1 - 14 -----	1-15
X	US 2004/134791 A1 (TOI TERUZO [JP] ET AL) 15. Juli 2004 (2004-07-15) Absatz [0010] - Absatz [0015] Absatz [0081] - Absatz [0083] Zusammenfassung; Ansprüche 1, 6-10; Beispiele 1-6; Tabellen 1, 2 ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. April 2017		10/04/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Glomm, Bernhard

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/104664 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 5. Oktober 2006 (2006-10-05) Absatz [0007] Absatz [0020] - Absatz [0021] Zusammenfassung; Ansprüche 1, 2, 19, 20; Beispiele 1, 2; Tabellen 1-3 -----	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/054203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005111100 A1	24-11-2005	US 2005250901 A1	10-11-2005
		US 2007218274 A1	20-09-2007
		WO 2005111100 A1	24-11-2005
-----			
US 2004134791 A1	15-07-2004	AU 2003289354 A1	29-07-2004
		CA 2511883 A1	22-07-2004
		GB 2410953 A	17-08-2005
		KR 20050092725 A	22-09-2005
		US 2004134791 A1	15-07-2004
		US 2008131714 A1	05-06-2008
		WO 2004061025 A1	22-07-2004
-----			
WO 2006104664 A1	05-10-2006	BR PI0612174 A2	19-10-2010
		CN 101146623 A	19-03-2008
		EP 1868736 A1	26-12-2007
		KR 20070108915 A	13-11-2007
		US 2005228124 A1	13-10-2005
		WO 2006104664 A1	05-10-2006
-----			