



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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 151/08, C08F 283/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/16004 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 1995 (15.06.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT94/00186 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. December 1994 (05.12.94) (30) Prioritätsdaten: A 2462/93 6. December 1993 (06.12.93) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Bundesstrasse 175, A-8402 Werndorf (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TULACS, Laszlo [AT/AT]; Münzgrabengürtel 21, A-8010 Graz (AT). HIDEN, Hans [AT/AT]; Sulz 27, A-8321 St. Margarethen/Raab (AT). WILFINGER, Werner [AT/AT]; Händelstrasse 52, A-8042 Graz (AT). LUTTENBERGER, Johann [AT/AT]; Haferfeld- weg 14, A-8053 Graz (AT). (74) Anwalt: PFEIFER, Otto; Fleischmannsgasse 9, A-1040 Wien (AT).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RO, RU, SI, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING WATER-DILUTABLE ENAMEL PAINT BINDERS AND THEIR USE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERVERDÜNNBAREN LACKBINDEMITELEN UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract A process is disclosed for preparing water-dilutable enamel paint binders based on oligourethane-acrylate copolymers. A specific monomer mixture is polymerised in the presence of a water-insoluble oligourethane obtained by reacting an aliphatic ester diol with a diisocyanate. Water dilutability is achieved by using (meth)acrylic acid. These enamel paint binders are used in combination with cross-linking components and if required other enamel paint binders to formulate baking enamels. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Lackbindemitteln auf der Basis von Oligourethan-Acrylatcopolymerisaten. In Gegenwart eines wasserunlöslichen Oligourethans, welches durch Umsetzung eines aliphatischen Esterdiols mit einem Diisocyanat erhalten wurde, wird eine spezifische Monomerenmischung polymerisiert, wobei die Wasserverdünnbarkeit durch die Mitverwendung von (Meth)acrylsäure erreicht wird. Die Lackbindemittel werden in Kombination mit Vernetzungskomponenten und gegebenenfalls mit anderen Lackbindemitteln zur Formulierung von Einbrennlacken verwendet.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren
Lackbindemitteln und deren Verwendung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von wasserverdünnbaren Lackbindemitteln auf der Basis
von Oligourethan-Acrylatcopolymerisaten sowie die
nach diesem Verfahren hergestellten Lackbindemittel
und deren Verwendung zur Formulierung von
Einbrennlacken.
- 10 Aus der umfangreichen Patentliteratur ist ersicht-
lich, daß Lackbindemittel, die Urethangruppen und
Anteile von Acrylatcopolymerisaten enthalten, in Form
von Dispersionen zunehmend an Bedeutung für die For-
mulierung von hochwertigen wasserverdünnbaren ofen-
15 trocknenden Decklacken gewinnen. Als Beispiele seien
Produkte genannt, wie sie in DE 3210051 A1, DE
3628124 A1, DE 3628125 A1, DE 3841540 A1, DE 4223182
C1, EP 0226171 B1, EP 0297576 B1 und EP 0438090 A1
20 beschrieben sind. Derartige Lackbindemittel liegen
vielfach als Mischungen vor, in denen die Bindemit-
telkomponenten nicht ausreichend verträglich und da-
mit formulierte Lacke zu wenig lagerfähig sind.
- 25 In der US-PS 4,317,895 werden thermoplastische Acryl-
Urethan-Copolymere als nicht wasserverdünnbare Binde-
mittel für Autodecklacke empfohlen, wobei als Löse-
mittel bevorzugt Ketone und Acetate zum Einsatz
kommen.
- 30 Analoge, jedoch wasserverdünnbare Produkte sind aus
der US-PS 4,318,833 bekannt. Sie werden durch Polyme-
risation von ethylenisch ungesättigten Monomeren,
vorzugsweise von (Meth)acrylsäureestern, in Gegenwart
35 von Polyurethanen, deren Verdünnbarkeit in Wasser

- 2 -

durch den Einbau von Dimethylolpropionsäure erreicht wird, erhalten.

5 Es wurde nun gefunden, daß wasserverdünnbare Acryl-
Urethan-Copolymere in der Weise hergestellt werden
können, daß als Ausgangsprodukt ein wasserunlösliches
Oligourethan verwendet wird und durch die Mitverwen-
dung von (Meth)acrylsäure in der Monomerenmischung
Carboxylgruppen in das Bindemittel eingeführt werden.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß ein Ver-
fahren zur Herstellung von nach zumindest teilweiser
Neutralisation der Carboxylgruppen wasserverdünnbaren
Lackbindemitteln auf der Basis von Oligourethan-
15 Acrylatcopolymerisaten, welches dadurch gekennzeich-
net ist, daß man

(A) eine Monomerenmischung, welche

- 20 (Aa) 40 bis 70 Gew.-% Alkyl(meth)acrylate, de-
ren Alkylreste 2 bis 4
C-Atome aufweisen,
(Ab) 5 bis 20 Gew.-% Hydroxyalkyl(meth)acry-
late, deren Alkylreste
25 2 bis 4 C-Atome auf-
weisen,
(Ac) 3 bis 15 Gew.-% (Meth)acrylsäure,
(Ad) 10 bis 35 Gew.-% aromatische Vinylverbin-
dungen, vorzugsweise
30 Styrol,

enthält, wobei die Summe der Prozentzahlen für
die Komponenten (Aa) bis (Ad) die Zahl 100 erge-
ben muß und die Komponenten (Aa) bis (Ad) so aus-
gewählt werden, daß theoretisch ein entsprechen-
35 des Acrylatcopolymerisat eine Säurezahl von 30
bis 90 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 30 bis 50

- 3 -

mg KOH/g sowie eine Glasübergangstemperatur von
-5 bis +25°C aufweisen würde,
in einem mit Wasser verdünnbaren organischen Lösemit-
tel in Gegenwart eines radikalbildenden Polymerisati-
onsinitiators und eines

(B) wasserunlöslichen Oligourethans, welches durch
die Reaktion eines aliphatischen Esterdiols oder
eines Gemisches solcher Diole mit Diisocyanaten
erhalten wurde, keine freien Isocyanatgruppen
enthält, sowie eine Hydroxylzahl von 110 bis 150
mg KOH/g, einen Stickstoffgehalt von 2,8 bis 3,7
Gew.-% und eine Molekularmasse von 750 bis 1000
aufweist,

copolymerisiert, mit der Maßgabe, daß der Anteil der
Komponente (B) am Endprodukt (AB) 35 bis 60 Gew.-%
beträgt und dieses eine Säurezahl von 15 bis 45 mg
KOH/g, eine Hydroxylzahl von 75 bis 110 mg KOH/g so-
wie eine Grenzviskositätszahl (1,5%ig in Chloro-
form/20°C) von 13,5 bis 16,5 ml/g aufweist.

Die Erfindung betrifft weiters die nach diesem Ver-
fahren hergestellten wasserverdünnbaren Lackbindemit-
tel und deren Verwendung in Kombination mit Vernet-
zungskomponenten und gegebenenfalls mit anderen Lack-
bindemitteln zur Formulierung von Einbrennlacken.

Die Polymerisation einer spezifischen Monomerenmi-
schung erfolgt somit in Gegenwart des wasserunlösli-
chen Oligourethans, wobei das entstehende Polymerisat
zunehmend als Emulgator für das wasserunlösliche Oli-
gourethan wirkt, welches mit dem entsprechenden Acry-
latcopolymerisat in Mischung nicht verträglich ist
(siehe Vergleichsbeispiele).

- 4 -

Die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten Rohstoffe und Herstellungsmethoden sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt, sodaß nur auf spezifische Auswahlkriterien hingewiesen werden soll.

5

Die Monomerenmischung (A) enthält anspruchsgemäß

- 10 (Aa) 40 bis 70 Gew.-% Alkyl(meth)acrylate, deren Alkylreste 2 bis 4 C-Atome aufweisen,
(Ab) 5 bis 20 Gew.-% Hydroxyalkyl(meth)acrylate, deren Alkylenreste 2 bis 4 C-Atome aufweisen,
(Ac) 3 bis 15 Gew.-% (Meth)acrylsäure,
15 (Ad) 10 bis 35 Gew.-% aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol,

wobei die Summe der Prozentzahlen für die Komponenten (Aa) bis (Ad) 100 ergeben muß. Für die Auswahl der Monomerenzusammensetzung gilt weiters die Forderung, daß theoretisch ein entsprechendes Acrylatcopolymerisat eine Säurezahl von 30 bis 90 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 30 bis 50 mg KOH/g sowie eine Glasübergangstemperatur von -5 bis +25°C aufweisen würde.

25

Das wasserunlösliche Oligourethan (B) wird durch die Umsetzung eines aliphatischen Esterdiols oder eines Gemisches solcher Dirole mit Diisocyanaten erhalten. Geeignete Dirole und Diisocyanate sind beispielsweise in der EP 0089497 B1 beschrieben, bevorzugt werden Esterdirole aus linearen aliphatischen Diolen und Dicarbonsäuren mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül sowie Toluylendiisocyanat (als handelsübliches Isomerengemisch) und 3-(Isocyanatomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat) eingesetzt.

35

- 5 -

Das wasserunlösliche Oligourethan (B) enthält keine freien Isocyanatgruppen und es wird durch eine Hydroxylzahl von 110 bis 150 mg KOH/g, einen Stickstoffgehalt von 2,8 bis 3,7 Gew.-% und eine Molekularmasse von 750 bis 1000 definiert.

Die Copolymerisation der Monomerenmischung (A) erfolgt in Gegenwart des wasserunlöslichen Oligourethans (B) in der Weise, daß die Monomerenmischung (A) und der Polymerisationsinitiator zu einer Lösung des wasserunlöslichen Oligourethans (B) in mit Wasser verdünnbaren organischen Lösemitteln, wie Monoalkoholen oder Glykolethern, kontinuierlich zugegeben werden.

Der Anteil der Komponente (B) am Endprodukt (AB) beträgt 35 bis 60 Gew.-%. Dieses weist eine Säurezahl von 15 bis 45 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 75 bis 110 mg KOH/g sowie eine Grenzviskositätszahl (1,5%ig in Chloroform/20°C) von 13,5 bis 16,5 ml/g auf.

Das Oligourethan-Acrylatcopolymerisat wird durch zumindest teilweise Neutralisation der Carboxylgruppen mit organischen Basen, vorzugsweise mit tertiären Alkyl- bzw. Alkanolaminen, in eine wasserverdünnbare Form übergeführt. Gegebenenfalls können die bei der Herstellung verwendeten organischen Lösemittel während des Verdünnungsvorgangs ganz oder teilweise durch Vakuumdestillation entfernt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel dienen in Kombination mit Vernetzungskomponenten und gegebenenfalls mit anderen Lackbindemitteln zur Formulierung von hochwertigen Einbrennlacken.

35

- 6 -

Insbesondere geeignet sind die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel zur Herstellung von wasser verdünnbaren Basislacken, wie sie beispielsweise in der Automobil-Serienlackierung für Zweischicht-Decklacke, welche aus einer farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht und einer Klarlackschicht bestehen, eingesetzt werden.

Derartige wasser verdünnbare Basislacke enthalten weiters, gegebenenfalls in Kombination mit zusätzlichen wasser verdünnbaren Bindemitteln, Vernetzungskomponenten, bevorzugt Aminoharze und/oder blockierte Polyisocyanate, sowie die dem Fachmann geläufigen Pigmente, Füllstoffe und Additive.

Als zusätzliche wasser verdünnbare Bindemittel, die auch als Pastenharze verwendet werden können, kommen vor allem Polyester-, Polyacrylat- und Polyurethanharze in Betracht.

Die wasser verdünnbaren Basislacke werden in bekannter Weise in Kombination mit Klarlacken appliziert und bei Temperaturen bis zu 160°C vernetzt.

Die Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken. Alle Angaben in Teilen oder Prozentsätzen beziehen sich auf Gewichtseinheiten. Folgende Abkürzungen werden in den Beispielen verwendet:

TDI	Toluyldiisocyanat (handelsübliches Isomere ngemisch, MG 174)
IPDI	Isophorondiisocyanat (3-(Isocyanatomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, MG 222)

- 7 -

	BUGL	Monoethylenglykolmonobutylether
	AS	Acrylsäure
	MS	Methacrylsäure
	ASEE	Ethylacrylat
5	ASBE	n-Butylacrylat
	MSME	Methylmethacrylat
	MSIBE	Isobutylmethacrylat
	STY	Styrol
	MSTY	p-Methylstyrol
10	HPA	2-Hydroxypropylacrylat
	HBA	4-Hydroxybutylacrylat
	HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
	HPMA	2-Hydroxypropylmethacrylat

15

1. Herstellung der Oligourethane (B1) bis (B5)

20 1.1. Allgemeine Herstellvorschrift (siehe dazu Tabelle 1)

2 Mol eines Esterdiols aus 2 Mol eines linearen aliphatischen Diols und einem Mol einer linearen aliphatischen Dicarbonsäure (hergestellt in Gegenwart von 0,2 - 0,4 g Dibutylzinndilaurat) werden mit 1 Mol eines Diisocyanats in der Weise umgesetzt, daß das Reaktionsprodukt keine freien Isocyanatgruppen, eine Säurezahl von weniger als 3 mg KOH/g und eine OH-Zahl gemäß den Angaben in Tabelle 1 aufweist. Das Oligourethan mit einem Feststoffgehalt von mindestens 98 Gew.-% wird mit BUGL auf einen Feststoffgehalt von 75 Gew.-% verdünnt.

35

- 8 -

2. Beispiele 1 bis 5

Herstellung der Oligourethan-Acrylatcopolymerisate (AB1) bis (AB5)

5

2.1. Allgemeine Herstellvorschrift (siehe dazu Tabelle 2)

10 In einem mit Rührwerk, Initiatorzulaufgefäß, Monomerenzulaufgefäß, Thermometer, Inertgaseinrichtung, Heizung und Rückflußkühler ausgestattetem Reaktionsgefäß werden 67 Tle BUGL sowie das Oligourethan, 75%ig in BUGL, vorgelegt und unter Inertgasüberlagerung auf 125°C erhitzt. Dann werden die Monomerenmischung und Di-tert.-Butylperoxid (1 Teil, als 20%ige Lösung in BUGL) parallel mit einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 6 Stunden abgeschlossen ist. Nach weiteren 2 Stunden bei 125°C wird dem Ansatz nochmals Di-tert.-Butylperoxid (0,5

15 Teile) zugegeben. Die Reaktionstemperatur wird auf 150°C erhöht und während 3 Stunden gehalten. Das Oligourethan-Acrylatcopolymerisat mit den Kennzahlen entsprechend den Angaben in Tabelle 2 wird mit BUGL auf einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-% verdünnt.

25

3. Vergleichsbeispiele 1 bis 5

Herstellung der Acrylatcopolymerisate (C1) bis (C5)

30

3.1. Allgemeine Herstellvorschrift (siehe dazu Tabelle 2)

35 Entsprechend den Angaben unter 2.1. werden 35 Teile BUGL vorgelegt, die Monomerenmischung wird unter gleichen Reaktionsbedingungen polymerisiert und mit

- 9 -

BUGL auf einen Feststoffgehalt von 60 % verdünnt
(Kennzahlen siehe Tabelle 2).

5 Die Mischungen der Acrylatcopolymerisate (C1) bis
(C5) mit den Oligourethanen (B1) bis (B5) entspre-
chend den Verhältnissen in (AB1) bis (AB5) sind nicht
verträglich (Trübungen bzw. Phasentrennung).

10

4. Lacktechnische Ausprüfung der Oligourethan- Acrylatcopolymerisate (AB1) bis (AB5)

15 4.1. Wasserverdünnbarer Weißlack

Wasserverdünnbare Weißlacke in der Zusammensetzung
Acrylatcopolymerisat/Resydrol® WM 501¹⁾ = 78/22, TiO₂
Kronos® CL 310²⁾ / gesamtes Lackbindemittel = 1/1
20 (jeweils auf Feststoff bezogen), welche handelsübli-
che Verlaufmittel und Entschäumer enthalten, werden
auf Stahlbleche appliziert und 30 Minuten bei 140°C
eingebrannt.

25 ¹⁾ reaktives, wasserträgliches Melaminharz, Her-
steller: VIANOVA KUNSTHARZ AG, AT

²⁾ Rutil-Type: KRONOS, DE

30 Die Lackfilme weisen einen guten Glanz, ausgezeichne-
te mechanische Eigenschaften und eine gute Beständig-
keit gegen Aceton auf.

35

Tabelle 1

Oligo- urethan	aliph. Diol (MG)	aliph. Di- carbon- säure (MG)	MG des Esterdiols	Isocyanat	OH-Zahl mg KOH/g	N-Gehalt	MG
(B1)	Diethylen- glykol (106)	Bernstein- säure (118)	294	TDI	ca. 147	3,7 %	763
(B2)	1,6-Hexan- diol (118)	Adipin- säure (146)	346	TDI	ca. 130	3,2 %	867
(B3)	Triethy- lenglykol (150)	Glutar- säure (132)	396	TDI	ca. 116	2,9 %	967
(B4)	1,4-Butan- diol (90)	Pimelin- säure (160)	304	IPDI	ca. 134	3,4 %	831
(B5)	1,3-Butan- diol (90)	Pimelin- säure (160)	304	TDI	ca. 143	3,6 %	783

5

10

15

20

Tabelle 2

	Beispiel	1	2	3	4	5
		(AB1)	(AB2)	(AB3)	(AB4)	(AB5)
5	Oligourethan (B) (als Feststoff)					
	(B1)	30			60	120
	(B2)	70			40	
	(B3)		30			
10	(B4)		70			
	(B5)			60		
	Monomerenmischungen (A1) bis (A5) bzw. Acrylatcopolymerisate (C1) bis (C5)					
15	AS	7,5		8,0	5,0	8,0
	MS		12,0			
	ASEE	55,0	20,0	37,0	60,0	50,0
	ASBE		25,0			
	MSME	12,5		28,0		
20	MSIBE		22,0			
	STY	15,0		15,0	27,0	30,0
	MSTY		10,0			
	HPA	10,0		12,0		
25	HBA		11,0			
	HEMA				8,0	
	HPMA					12,0
	SZ mg KOH/g	58	78	62	39	62
30	OH-Z mg KOH/g	43	43	47	34	47
	Tg in °C	7,2	0,1	24,3	13,5	20,4
	Anteil an (B)					
	in Gew.-%	50	50	37,5	50	54,5
35	SZ mg KOH/g	29	39	38	19	28
	OH-Z mg KOH/g	89	86	82	87	100
	GVZ ml/g	15,2	16,2	14,9	14,1	13,9

- 12 -

4.2. Lindgrüner wasserverdünnbarer Basislack

4.2.1. Herstellung einer grünen Pigmentpaste

5 20 Teile eines chlorierten Phthalocyaninpigments werden mit einem Dissolver in einer Mischung aus 20 Teilen eines Pastenharzes gemäß EP 0438090 A1 (Pastenharz 1), 35 Teilen Butoxyethanol und 0,5 Teilen Dimethylethanolamin vordispersiert und anschließend auf einer Perlmühle dispersiert. Danach wird die
10 Pigmentpaste mit 24,5 Teilen vollentsalztem Wasser verdünnt.

4.2.2. Herstellung einer weißen Pigmentpaste

15 60 Teile Titandioxid werden mit einem Dissolver in einer Mischung aus 10 Teilen eines Pastenharzes gemäß EP 0438090 A1 (Pastenharz 1), 15 Teilen Butoxyethanol und 0,5 Teilen Dimethylethanolamin vordispersiert und
20 anschließend auf einer Perlmühle dispersiert. Danach wird die Pigmentpaste mit 14,5 Teilen vollentsalztem Wasser verdünnt.

4.2.3. Herstellung und Applikation des lindgrünen wasserverdünnbaren Basislacks

25 In einem Dissolver werden 11 Teile des Oligourethan-Acrylatcopolymerisats (AB 4) mit 0,5 Teilen Dimethylethanolamin neutralisiert. Es werden 12 Teile eines
30 2 : 1-Gemisches aus Butylglykol und Butyldiglykol, 2 Teile eines handelsüblichen Entschäumers, 4 Teile eines sauren Acrylatverdickers, 24 Teile einer Polyurethan-Dispersion gemäß DE-A-4224617 (Herstellungsbeispiel 2) und 5 Teile Vernetzer (Cymel 323)
35 zugegeben. Nach dem Homogenisieren der Mischung werden dem Ansatz 10 Teile der unter 4.2.1. erhaltenen

- 13 -

grünen Pigmentpaste und 3 Teile der unter 4.2.2. erhaltenen weißen Pigmentpaste zugegeben. Es wird nochmals homogen vermischt und mit 28,5 Teilen vollentsalztem Wasser verdünnt.

5

Der Basislack wird auf ein phosphatiertes und mit einer kathodischen Tauchlackierung und einem Füller vorbeschichtetes Karosserieblech durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 20 µm aufgebracht. Anschließend wird bei Raumtemperatur 10 Minuten abgelüftet, 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet und ein handelsüblicher, melaminharzhärtender Autoserienklarlack auf Acrylatharzbasis in einer Trockenschichtdicke von 35 µm überlackiert. Der Zweischicht-Decklack wird 30 Minuten bei 130°C (Objekttemperatur) eingebrannt.

10

15

Die so erhaltene Mehrschicht-Lackierung entspricht in ihren optischen und mechanischen Eigenschaften allen von der Automobilindustrie gestellten Anforderungen.

20

25

30

35

- 14 -

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von nach zumindest
teilweiser Neutralisation der Carboxylgruppen
5 wasserverdünnbaren Lackbindemitteln auf der Basis
von Oligourethan-Acrylatcopolymerisaten, dadurch
gekennzeichnet, daß man

(A) eine Monomerenmischung, welche

(Aa) 40 bis 70 Gew.-% Alkyl(meth)acrylate,
deren Alkylreste 2
bis 4 C-Atome auf-
weisen,

(Ab) 5 bis 20 Gew.-% Hydroxyalkyl(meth)-
acrylate, deren Alky-
lenreste 2 bis 4 C-
Atome aufweisen,

(Ac) 3 bis 15 Gew.-% (Meth)acrylsäure,

(Ad) 10 bis 35 Gew.-% aromatische Vinylver-
bindungen, vorzugs-
weise Styrol,

enthält, wobei die Summe der Prozentzahlen
für die Komponenten (Aa) bis (Ad) die Zahl
100 ergeben muß und die Komponenten (Aa) bis
(Ad) so ausgewählt werden, daß theoretisch
ein entsprechendes Acrylatcopolymerisat eine
Säurezahl von 30 bis 90 mg KOH/g, eine Hydro-
xylzahl von 30 bis 50 mg KOH/g sowie eine
30 Glasübergangstemperatur von -5 bis +25°C auf-
weisen würde,

in einem mit Wasser verdünnbaren organischen Lö-
semittel in Gegenwart eines radikalbildenden Po-
lymerisationsinitiators und eines

- 15 -

- 5 (B) wasserunlöslichen Oligourethans, welches durch die Reaktion eines aliphatischen Esterdiols oder eines Gemisches solcher Diole mit Diisocyanaten erhalten wurde, keine freien Isocyanatgruppen enthält, sowie eine Hydroxylzahl von 110 bis 150 mg KOH/g, einen Stickstoffgehalt von 2,8 bis 3,7 Gew.-% und eine Molekularmasse von 750 bis 1000 aufweist,
- 10 copolymerisiert, mit der Maßgabe, daß der Anteil der Komponente (B) am Endprodukt (AB) 35 bis 60 Gew.-% beträgt und dieses eine Säurezahl von 15 bis 45 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 75 bis 110
- 15 mg KOH/g sowie eine Grenzviskositätszahl (1,5%ig in Chloroform/20°C) von 13,5 bis 16,5 ml/g aufweist.
- 20 2. Wasserverdünnbare Lackbindemittel auf der Basis von Oligourethan-Acrylatcopolymerisaten, hergestellt gemäß Anspruch 1.
- 25 3. Verwendung der gemäß Anspruch 1 hergestellten wasserverdünnbaren Lackbindemittel in Kombination mit Vernetzungskomponenten und gegebenenfalls mit anderen Lackbindemitteln zur Formulierung von Einbrennlacken.
- 30 4. Verwendung der gemäß Anspruch 1 hergestellten wasserverdünnbaren Lackbindemittel in Kombination mit Vernetzungskomponenten und weiteren Lackrohstoffen zur Formulierung von wasserverdünnbaren Basislacken.
- 35 5. Verfahren zur Herstellung von Zweischicht-Lackierungen, dadurch gekennzeichnet, daß nach

- 16 -

dem Auftragen einer Basislackschicht auf ein Sub-
strat eine weitere Klarlackschicht aufgetragen
wird, wobei die Basislackschicht die gemäß An-
spruch 1 hergestellten Bindemittel enthält.

5

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No

PCT/AT 94/00186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D151/08 C08F283/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D C08F

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,91 15528 (LACKE + FARBE AKTIENGESELLSCHAFT) 17 October 1991 see page 7, line 15-27 see page 15, line 10-15 see page 20, line 12-25 ---	1,2
A	FR,A,2 402 672 (BAYER) 6 April 1979 see page 5, line 31- - page 6, line 22 see page 2, line 34 - page 3, line 6 ---	1
A	FR,A,2 224 514 (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 31 October 1974 see page 2, line 25-27 see page 4, line 4-32 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

23 March 1995

Date of mailing of the international search report

12. 04. 95

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/AT 94/00186

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 318 833 (INMONT CORPORATION) 9 March 1982 cited in the application see claims ---	1
A	FR,A,2 103 441 (BAYER) 14 April 1972 see claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 94/00186

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9115528	17-10-91	DE-A- 4010176	02-10-91
		AT-T- 110749	15-09-94
		DE-D- 59102754	06-10-94
		EP-A- 0521928	13-01-93
		ES-T- 2064096	16-01-95
		JP-T- 5501124	04-03-93
		US-A- 5334420	02-08-94

FR-A-2402672	06-04-79	DE-A- 2741196	15-03-79
		GB-A- 1588797	29-04-81
		JP-A- 54043954	06-04-79
		US-A- 4223114	16-09-80

FR-A-2224514	31-10-74	AU-B- 471844	06-05-76
		AU-A- 6329273	12-06-75
		BE-A- 812308	16-09-74
		DE-A- 2363307	24-10-74
		GB-A- 1426087	25-02-76
		JP-A- 50003159	14-01-75
		NL-A- 7317485	11-10-74

US-A-4318833	09-03-82	NONE	

FR-A-2103441	14-04-72	BE-A- 771580	31-12-71
		DE-A- 2041550	24-02-72
		NL-A- 7111386	23-02-72
		US-I- T900008	18-07-72

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen

PCT/AT 94/00186

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D151/08 C08F283/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D C08F

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,91 15528 (LACKE + FARBE AKTIENGESELLSCHAFT) 17.Oktober 1991 siehe Seite 7, Zeile 15-27 siehe Seite 15, Zeile 10-15 siehe Seite 20, Zeile 12-25 ---	1,2
A	FR,A,2 402 672 (BAYER) 6.April 1979 siehe Seite 5, Zeile 31- - Seite 6, Zeile 22 siehe Seite 2, Zeile 34 - Seite 3, Zeile 6 ---	1
A	FR,A,2 224 514 (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 31.Oktober 1974 siehe Seite 2, Zeile 25-27 siehe Seite 4, Zeile 4-32 ---	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23.März 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12. 04. 95

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/AT 94/00186

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 318 833 (INMONT CORPORATION) 9.März 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1
A	FR,A,2 103 441 (BAYER) 14.April 1972 siehe Ansprüche -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/AT 94/00186

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9115528	17-10-91	DE-A- 4010176 AT-T- 110749 DE-D- 59102754 EP-A- 0521928 ES-T- 2064096 JP-T- 5501124 US-A- 5334420	02-10-91 15-09-94 06-10-94 13-01-93 16-01-95 04-03-93 02-08-94
FR-A-2402672	06-04-79	DE-A- 2741196 GB-A- 1588797 JP-A- 54043954 US-A- 4223114	15-03-79 29-04-81 06-04-79 16-09-80
FR-A-2224514	31-10-74	AU-B- 471844 AU-A- 6329273 BE-A- 812308 DE-A- 2363307 GB-A- 1426087 JP-A- 50003159 NL-A- 7317485	06-05-76 12-06-75 16-09-74 24-10-74 25-02-76 14-01-75 11-10-74
US-A-4318833	09-03-82	KEINE	
FR-A-2103441	14-04-72	BE-A- 771580 DE-A- 2041550 NL-A- 7111386 US-I- T900008	31-12-71 24-02-72 23-02-72 18-07-72