

(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  
10. April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/029367 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 125/14, 133/06, 151/00, 5/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10879
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
27. September 2002 (27.09.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
01123425.9 28. September 2001 (28.09.2001) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): J.W. OSTENDORF GMBH & CO. KG [DE/DE];  
Am Rottkamp 2, 48653 Coesfeld (DE).
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OSTENDORF,  
Michael [DE/DE]; Jakobiberg 1, 48653 Coesfeld (DE).
- (74) Anwalt: STENGER, WATZKE & RING; Kaiser-  
Friedrich-Ring 70, 40547 Düsseldorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: WATER-BASED METAL PROTECTIVE LACQUER COMPOSITION

(54) Bezeichnung: METALLSCHUTZLACKZUSAMMENSETZUNG AUF WASSERBASIS

(57) Abstract: The invention relates to a water-based metal protective lacquer composition for the production of a closed, air-drying film on the surface of a substrate, comprising at least one film-forming, water-dilutable component. The inventive composition is characterized in that it is substantially emulsion-free and that it comprises a thickening agent with moisturizing properties. The film-forming component is an aqueous acrylate polymer dispersion, the polymer content thereof comprising 15 - 50 wt. % of component A and 50 - 85 wt. % of component B, wherein component A is a water-dilutable copolymer resulting a fine-particled dispersion, consisting of at least the following components: a1) an acrylic acid- or methacrylic acid -C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl ester and/or a mixture of said esters, a2) the monomer(s) cited in a1 or one or several vinyl aromatics, a3) at least one copolymerizable olefinically unsaturated carboxylic acid containing up to 10 carbon atoms or carboxylic acid anhydride, and component B is a solution polymer which is devoid of monomers containing acid groups and which consists of at least components a1 and a2. The invention is further characterized in that the system is successfully stabilized as a result of the thickening agent with moisturizing properties, whereby it is possible to dispense with the use of emulsifiers which have a negative effect upon the corrosion-resistance of the metal protective lacquer. The inventive metal protective lacquer composition provides a wash primer, protection against rust and a lacquer in a single coat. .

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Metallschutzlackzusammensetzung auf Wasserbasis zur Herstellung eines geschlossenen, lufttrocknenden Films auf einer Substratoberfläche, mit wenigstens einer filmbildenden, wasserverdünnbaren Komponente. Die vorliegende Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, dass sie im wesentlichen Emulgatorfrei ist, und dass sie ein Verdickungsmittel mit benetzenden Eigenschaften aufweist. Ferner weist sie als filmbildende Komponente eine wässrige Acrylatpolymerisatdispersion ist, deren Polymerisatanteil ein Gehalt von 15 bis 50 Gew .-% einer Komponente A sowie 50 bis 85 Gew .-% einer Komponente B aufweist, wobei die Komponente A ein wasserverdünnbares Copolymerisat ist, welches in Wasser eine feinteilige Dispersion ergibt, bestehend aus wenigstens den Bestandteilen a1 einem Acrylsäure- oder Methacrylsäure -C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkylester und/oder einem Gemisch dieser Ester, a2 dem oder den unter a1 aufgeführten Monomeren oder einem oder mehreren Vinylaromaten, a3 zumindest einer copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten, bis zu 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Carbonsäure oder Carbonsäureanhydrid, und die Komponente B ein Lösungspolymerisat ist, welches frei von säuregruppenhaltigen Monomeren ist und welches zumindest aus den Bestandteilen a1 und a2 besteht. Die vorliegende Erfindung beruht darauf, dass aufgrund des Verdickungsmittels mit benetzenden Eigenschaften das System erfolgreich stabilisiert wird und dadurch im wesentlichen auf Emulgatoren verzichtet werden kann, die einen nachteiligen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit des Metallschutzlackes haben. Es wird mit der Erfindung eine Metallschutzlackzusammensetzung zur Verfügung gestellt, die in einem Anstrich Haftgrund, Rostschutz und Lackierung bietet.

WO 03/029367 A1



DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

**Veröffentlicht:**

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

### Metallschutzlackzusammensetzung auf Wasserbasis

Vorliegende Erfindung betrifft eine Metallschutzlackzusammensetzung auf Wasserbasis zur Herstellung eines geschlossenen, lufttrocknenden Films auf einer Substratfläche, welcher in einem einzigen Anstrichvorgang Haftgrund, Rostschutz und Lackierung bietet, mit wenigstens einer filmbildenden, wasserverdünnbaren Komponente.

Lösemittelhaltige Schutzlacke für Metall sind seit langem im Stand der Technik bekannt. Sie enthalten in der Regel ein filmbildendes Harz, ein organisches Lösungsmittel sowie weitere übliche Lackzusätze. Organische Lösungsmittel lösen die festen oder hoch viskosen Bindemittelkomponenten ohne chemische Umsetzung auf und überführen diese in eine verarbeitbare Konsistenz. Die organischen Lösungsmittel sind jedoch flüchtig und verdampfen bei der Filmbildung aus dem Überzugsmittel als Schadstoffe in die Atmosphäre. Viele der bekannten und herkömmlich eingesetzten Lösungsmittel sind gesundheitsschädlich, so daß bei der Anwendung gewisse Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden müssen. In Anbetracht der Tatsache, daß auch die Gesetzgebung in diesem Zusammenhang zunehmend verschärft wird, sind alternative Lösungen vonnöten.

Einen Lösungsansatz bieten Metallschutzlacke auf Wasserbasis. Bei diesen wird das als Träger für das filmbildende Polymer verwendete flüchtige organische Lösungsmittel entweder teilweise oder vollständig durch Wasser ersetzt. Jedoch ergibt sich dabei das Problem, daß der nach dem Auftragen und Trocknen

gebildete Anstrichfilm wasserbeständig sein muß, um eine der Atmosphäre ausgesetzte Oberfläche effektiv zu schützen. Daher sollte der aus dem wassergelösten und damit umweltfreundlichen Bindemitteln hergestellte Anstrichfilm möglichst wasserunlöslich und hydrophob sein. Versuche, Lacke lösungsmittelfrei zu erzeugen, haben jedoch zu schlechten Ergebnissen geführt. Derartige Lacke sind nicht wetterbeständig und lassen sich nur schwer verarbeiten.

Die im Stand der Technik bekannten, wässrigen Systeme weisen daher den Nachteil auf, daß die gebildeten Beschichtungen oftmals nur unzureichende Korrosionsschutzeigenschaften aufweisen. Das Problem besteht darin, daß für wässrige Systeme Emulgatoren zur Stabilisierung der Emulsionen erforderlich sind. Diese setzen die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen herab und verhindern das Zusammenfließen der dispergierten Teilchen. Derartige grenzflächenaktive Substanzen sind beispielsweise anionische, kationische oder auch amphotere Tenside. Die niedermolekularen, grenzflächenaktiven Substanzen, die zur Benetzung der Pigmente und zur Stabilisierung des gesamten Systems erforderlich sind, haben jedoch den Nachteil, daß aufgrund der vorhandenen hydrophilen Gruppen die Wasserbeständigkeit und, damit verbunden, der Korrosionsschutz herabgesetzt wird. Somit sind die Erfordernisse zur Herstellung eines stabilen und korrosionsbeständigen Systems schwer zu vereinen und im Stand der Technik nicht zufriedenstellend gelöst.

Zudem neigen die wässrigen Systeme zu einer schlechteren Haftung auf nicht vorbehandelten Metalloberflächen als die lösemittelhaltigen Beschichtungen. Auch erfüllen die wasserbasierenden Systeme oftmals nicht die Anforderungen an den Glanz, so daß zur Erzielung einer glänzenden Beschichtung sowie eines verbesserten Schutzes ein Klarlack als zweite Schicht aufgetragen werden muß, was zu einer Erhöhung des Arbeitsaufwandes führt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die **A u f g a b e** zu Grunde, eine stabile Metallschutzlackzusammensetzung auf Wasserbasis zur Verfügung zu stellen, die direkt auf Metall aufgetragen werden kann und welche mit einem Anstrich Haftgrund, Rostschutz und Lackierung bietet. Ferner sollen die resultierenden Beschichtungen gute Haftungseigenschaften auf unterschiedlichen Metallen sowie

einen gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Auch soll ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Metallschutzlackzusammensetzung angegeben werden.

G e l ö s t wird diese Aufgabe durch eine Metallschutzlackzusammensetzung auf Wasserbasis zur Herstellung eines geschlossenen, lufttrocknenden Films auf einer Substratoberfläche, mit wenigstens einer filmbildenden, wasserverdünnbaren Komponente,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

- daß sie im wesentlichen Emulgatorfrei ist,

- daß sie einen Verdicker mit benetzenden Eigenschaften aufweist,

- daß die filmbildende Komponente eine wäßrige Acrylatpolymerisatdispersion ist, deren Polymerisatanteil ein Gehalt von

- 15 bis 50 Gew.-% einer Komponente A sowie

- 50 bis 85 Gew.-% einer Komponente B aufweist,

wobei die Komponente A ein wasserverdünnbares Copolymerisat ist, welches in Wasser eine feinteilige Dispersion ergibt,

bestehend aus wenigstens den Bestandteilen

a1 - einem Acrylsäure- oder Methacrylsäure  $-C_1-C_{20}$ -alkylester und/oder einem Gemisch dieser Ester,

a2 - dem oder den unter a1 aufgeführten Monomeren oder einem oder mehreren Vinylaromaten,

a3 - zumindest einer copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten, bis zu 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Carbonsäure oder Carbonsäureanhydrid,

und die Komponente B ein Lösungspolymerisat ist, welches frei von säuregruppenhaltigen Monomeren ist und welches zumindest aus den Bestandteilen a1 und a2 besteht.

Erfindungsgemäß ist die Komponente A der Acrylatpolymerisatdispersion ein wasserverdünnbares Polymerisat. Aufgrund der Tatsache, daß das Copolymerisat A nur eine möglichst geringe Anzahl an Carboxylgruppen enthält und daher nicht im üblichen Sinne wasserlöslich ist, ergibt sie nach teilweiser oder vollständiger Neutralisation mit Ammoniak ein wasserverdünnbares Polymerisat, welches im Wasser eine feinteilige Dispersion ergibt. Aufgrund der Tatsache, daß die Komponente A bereits allein einen Film mit einer guten Wasserquellfähigkeit

ergibt, weist der Lack eine sehr gute Wasserfestigkeit auf. Daher ist es vorteilhaft, die Monomere so auszuwählen, daß das resultierende Copolymerisat in seinem Eigenschaftenprofil im wesentlichen durch die Acrylate und Methacrylate bestimmt wird. Die Komponente B ist für sich alleine nicht wasserverdünnsbar und ist darüber hinaus frei von säuregruppenhaltigen Monomeren. Die Komponente A ist vorteilhafter Weise zu 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 22 bis 40, insbesondere 25 bis 35 Gew.-% in dem Polymerisat enthalten, die Komponente B ist vorteilhafter Weise zu 50 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise zu 60 bis 80, besonders vorzugsweise zu 65 bis 75 Gew.-% enthalten.

Erfindungswesentlich ist, daß die Zusammensetzung im wesentlichen Emulgatorfrei ist. Im wesentlichen Emulgatorfrei im Sinne der Erfindung soll nicht insofern beschränkend aufgefaßt werden, daß überhaupt keine Emulgatoren vorhanden sein dürfen. Diese sind oftmals Bestandteil von anderen Zusätzen oder Hilfsstoffen, so daß geringe Mengen in der Metallschutzzusammensetzung durchaus vorhanden sein können. Für die Erfindung ist im wesentlichen nur entscheidend, daß zur Stabilisierung des Systems weitestgehend auf Emulgatoren verzichtet wird, welche die Wasserfestigkeit und damit die Korrosionsschutzwirkung der Zusammensetzung beeinträchtigen. Bedingt durch die Tatsache, daß die erfindungsgemäße Metallschutzlackzusammensetzung entweder gar keine externen Emulgatoren oder nur geringe Mengen an Emulgatoren aufweist, wird in vorteilhafter Weise der nachteilige Einfluß dieser Stoffe auf die Korrosionsbeständigkeit vermieden.

Die erfindungsgemäße Metallschutzzusammensetzung weist einen Verdicker mit benetzenden Eigenschaften auf. Ein solcher Verdicker ist beispielsweise und vorzugsweise ein Polyurethanverdicker. Der erfindungsgemäße Verdicker wird vorzugsweise im Mahlgut eingesetzt und dient dazu, daß gesamte System zu stabilisieren. Der erfindungsgemäße Verdicker, wie beispielsweise ein Polyurethanverdicker, hat in vorteilhafter Weise nicht nur eine verdickende Wirkung, sondern er besitzt auch zum Teil benetzende Eigenschaften. Dadurch kann, wie beschrieben, auf stabilisierende Emulgatoren, die sich nachteilig auf die Korrosionsbeständigkeit der Metallschutzlackzusammensetzung auswirken, weitestgehend verzichtet werden. Es hat sich überraschender Weise gezeigt, daß durch diese benetzenden Eigenschaften die Oberfläche der im Lack vorhandenen

Pigmente belegt wird. Durch diese Oberflächenbelegung werden nachteilige Wechselwirkungen zwischen Polymer und Pigment bzw. Extendern verhindert und die Verwendung eines Emulgators für diesen stabilisierenden Zweck ist nicht mehr zwingend erforderlich. Die synthetischen, relativ niedermolekularen Verdicker basieren z.B. auf wasserlöslichen Polyurethanen und werden dann hergestellt durch Reaktion von Diisocyanaten mit Diolen und hydrophoben Blockierungskomponenten. Im Molekül können hydrophobe und hydrophile Bereiche unterschieden werden, wobei die Zusammensetzung des hydrophoben Segments auch von großer Bedeutung für die viskositätserhöhenden Eigenschaften, besonders für das Adsorptionsverhalten, ist. Der äußerst vorteilhafte Effekt auf die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei einem Assoziativ-Verdicker wie einem Polyurethanverdicker die hydrophoben Segmente des Moleküls nicht nur an der Oberfläche der Polymerdispersionsteilchen adsorbieren, sondern auch an der Oberfläche von Feststoffteilchen wie Pigmenten und Extendern. Bedingt durch die Tatsache, daß die hydrophoben Gruppen bei dem Verdicker überwiegen, ist in vorteilhafter Weise gleichzeitig ein hoher Korrosionsschutz des trockenen Lackes gewährleistet. Durch den Einsatz eines Verdickers mit benetzenden Eigenschaften, wie einem Polyurethanverdicker, wird daher nicht nur in vorteilhafter Weise ermöglicht, daß auf sich auf die Korrosionsbeständigkeit nachteilig auswirkende Emulgatoren weitestgehend verzichtet werden kann, sondern der Korrosionsschutz wird zudem verstärkt.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Erfindung eine Metallschutzlackzusammensetzung für den Heimwerkerbedarf zur Verfügung gestellt wird, die vorteilhafte Eigenschaften aufweist. So überkommt die erfindungsgemäße Schutzlackzusammensetzung in vorteilhafter Weise die im Stand der Technik bekannten Nachteile. Mit der Erfindung wird ein Metallschutzlack zur Verfügung gestellt, der in einem Anstrichvorgang Haftgrund, Rostschutz und Lackierung bietet. Es hat sich in vorteilhafter Weise gezeigt, daß die erfindungsgemäße Metallschutzlackzusammensetzung nicht nur ein gutes Aussehen aufweist, sondern zudem sehr gute Haftungseigenschaften auf den unterschiedlichsten metallischen Untergründen bietet. So kann der Metallschutzlack auf die verschiedensten Substrate appliziert werden, wie auf Stahl und andere Metalle, wie beispielsweise verzinkter Stahl oder Aluminium.

Die erfindungsgemäße Metallschutzlackzusammensetzung weist aufgrund ihrer besonderen Formulierung in vorteilhafter Weise eine gute Sperrwirkung gegen Wasser, Sauerstoff und andere Elektrolyte auf, wodurch sich verbesserte Korrosionsschutzeigenschaften ergeben. Diese hervorragende Korrosionsbeständigkeit konnte im Salzsprühtest gezeigt werden. Auch weist er sehr gute Witterungseigenschaften und gute Elastizitätswerte auf. Er zeigt zudem eine gute Standfestigkeit, eine gute Kantenabdeckung des Untergrundes, eine gleichmäßige Beschichtung und einen guten Verlauf. Auch trocknet der erfindungsgemäße Metallschutzlack bei einer Umgebungstemperatur von wenigstens 10°C rasch bis zur Staubtrockenheit, dies zumeist innerhalb ca. 60 min.

Die erfindungsgemäße Metallschutzlackzusammensetzung ist durch ihre vorteilhaften Eigenschaften den im Stand der Technik bekannten Heimwerkerprodukten bei weitem überlegen. Zudem weist die erfindungsgemäße Metallschutzlackzusammensetzung eine sehr gute Applizierbarkeit mit dem Pinsel oder der Rolle auf, was ihn vielseitig und einfach einsetzbar macht. Die Notwendigkeit für Haftgrund oder Spezialverdünnungen entfällt; mit einem Anstrichvorgang lassen sich der richtige Haftgrund, der zuverlässige Korrosionsschutz und eine dekorative Lackierung erzielen. Durch die erfindungsgemäße Metallschutzlackzusammensetzung werden ferner aufwendige Vorbehandlungen der zu streichenden Oberflächen überflüssig, da er auch direkt auf Rost aufgetragen werden kann. So zeigte sich, daß die erfindungsgemäße Metallschutzlackzusammensetzung sowohl auf korrodierenden als auch auf blankem Metall gut haftet. Die Erfindung liefert daher eine Metallschutzlackzusammensetzung mit hervorragenden Eigenschaften, die vielseitig einsetzbar ist und welche die im Stand der Technik bekannten Nachteile der wäßrigen Systeme überkommt. Dabei kann die Zusammensetzung ferner zur Herstellung einer Grundierung, einer Decklackierung auf Grundierungen und/oder Füllern oder eben zur Herstellung eines Einschichtlacks verwendet werden.

Das vorzugsweise als Verdicker mit benetzenden Eigenschaften einzusetzende Polyurethanharz ist vorzugsweise mit einem Anteil an 0,3 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, in der Metallschutzlackzusammensetzung enthalten.

Das Polymerisat der filmbildenden Komponente ist in vorteilhafter Weise eine homogene Mischung aus den Komponenten A und B. Dabei ist es vorteilhaft, wenn sich die Glastemperaturen der Komponenten A und B nicht zu stark unterscheiden, da die Mischung aus den Komponenten A und B sonstfalls unter Umständen nicht homogen wäre. Um dies zu vermeiden, sollten die Glastemperaturen sich um nicht mehr als 30 bis 40 °C, vorzugsweise um nicht mehr als 30 °C unterscheiden, damit eine homogene Mischung erzielbar bleibt.

Zu den Aufbaukomponenten der Komponenten A und B ist folgendes auszuführen:

Als Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden gradkettigen oder verzweigten Monoalkoholen, a1, eignen sich z.B. Substanzen wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Isopropylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat sowie deren Gemische. Bevorzugt sind n-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

Als Vinylaromaten im Bestandteil a2 eignen sich beispielsweise Vinyltoluol und vorzugsweise Styrol und dergleichen. Diese können die (Meth)-acrylsäureester der a1 teilweise ersetzen.

Als Bestandteil a3 kommen copolymerisierbare olefinisch ungesättigte, bis zu 10 Kohlenstoffatome enthaltende Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride in Frage, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, bzw. die Anhydride oder Halbestere dieser Carbonsäuren. Die Anhydridgruppen der Copolymerisate können vor dem Neutralisieren mit Ammoniak, beispielsweise durch Erwärmen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen oder Glykolethern in die entsprechenden Halbesterguppen überführt werden. Beispiele für solche Alkohole bzw. Glykolether sind Ethanol, Isopropanol, Butanol und Butylglykol. Vorzugsweise werden Acrylsäure, Methacrylsäure, und Itaconsäure verwendet. Die Komponente a3 ist im Copolymerisat A in Mengen von 1,5 bis 15, vorzugsweise 5 bis 13 Gew.-% einpolymerisiert. Besonders bevorzugt sind 5 bis 12 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Die Komponente B weist den Bestandteil a3 vorzugsweise nicht auf.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform können die Komponenten A und/oder B als weiteren Bestandteil wenigstens eine weitere copolymerisierbare Verbindung aufweisen (a4). Bei dem Bestandteil a4 handelt es sich um weitere, unter a1 bis a3 nicht genannte copolymerisierbare, olefinisch ungesättigte Verbindungen. Es sind beispielsweise Mono(meth)-acrylate von Alkandiolen, wie Hydroxyethyl- und Hydroxypropyl(meth)acrylat sowie Butandiolmono(meth)acrylat, (Meth)acrylamid und/oder (Meth)acrylnitril. Diese Monomere können, falls erforderlich, zur Einstellung spezieller Eigenschaften dienen. Ferner können als Bestandteil a4 verwendet werden Vinylether, Vinylester, Diester der Maleinsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure mit gegebenenfalls Ether- oder Thioethergruppen enthaltenden Monoalkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Weiterhin können Monoolefine mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Propen, Buten, Penten, Hexen, Isobuten sowie Diolefine, wie Butadien und Isopren verwendet werden.

Dabei ist zu beachten, daß polare funktionelle Gruppen, wie sie in dem Bestandteil a4 enthalten sein können, z.B. Hydroxy- oder Ethergruppen, die Polymerdispersionen zusätzlich stabilisieren. Jedoch können diese polare Gruppen auch die Wasserfestigkeit der aus den erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen erhaltenen Filme ungünstig beeinflussen. Daher kann es, in Abhängigkeit von der zu erzielenden Wasserfestigkeit, unter Umständen vorteilhaft sein, auf den Bestandteil a4 zu verzichten.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Copolymerisat A ein Gehalt von 25 bis 98,5 Gew.-% an a1, 0 bis 60 Gew.-% an a2, 1,5 bis 15 Gew.-% an a3 sowie 0 bis 30 Gew.-% an a4 auf. Diese Konzentrationsverhältnisse haben sich als besonders vorteilhaft für den Einsatz im erfindungsgemäßen Metallschutzlackes erwiesen.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung ist die Komponente B ein Lösungsmittelpolymerisat, welches ausschließlich aus den Bestandteilen a1, a2 und a4 besteht, wobei die Summe der Komponenten 100% beträgt.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung beträgt bei einem Gehalt von weniger als 10 Gew.-% an Vinylaromaten in der Komponente A, die Säurezahl der Komponente A insgesamt maximal 75 mg KOH/g Feststoff, vorzugsweise 54

bis 65 mg KOH/g Feststoff. Ferner beträgt die Säurezahl der Mischung der Komponenten A und B insgesamt maximal 30 mg KOH/g Feststoff, vorzugsweise 12 bis 27 mg KOH/g Feststoff. Sofern ein Gehalt an Vinylaromaten von 10 bis 60 Gew.-% in der Komponente A vorliegt, beträgt die Säurezahl der Komponente A maximal 95 mg KOH/g Feststoff, vorzugsweise 62 bis 94 mg KOH/g Feststoff und die Säurezahl der Mischung der Komponenten A und B maximal 50 mg KOH/g Feststoff, vorzugsweise 20 bis 47 mg KOH/g Feststoff.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung ist die Polymerisathärte durch die Auswahl von hart- und weichmachenden Monomeren steuerbar. Dadurch können die Dispersionen gezielt an den jeweiligen Verwendungszweck in einfacher Weise angepaßt werden. Ferner lassen sich auch andere Eigenschaften der Dispersion durch Wahl der Comonomerzusammensetzung, insbesondere des Bestandteils a1 in den Komponenten A und B, steuern. So lassen sich beispielsweise die Mindestfilmbildetemperatur, die Filmflexibilität oder die Filmhärte verändern. Dadurch kann die erfindungsgemäße Metallschutzlackzusammensetzung für die unterschiedlichsten Anwendungen und an die unterschiedlichen, auf ihn einwirkenden Belastungen angepaßt werden.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, daß die Acrylatpolymerisatdispersion einen Festkörpergehalt von 40 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 45 bis 55 Gew.-% aufweist.

Der pH-Wert der Acrylatpolymerisatdispersion liegt zwischen 6,8 und 10, vorzugsweise zwischen 7 und 9. Der Metallschutzlack kann zudem einen Stabilisator aufweisen, um einen pH-Wert von mehr als 7,2 bis ca. 10 zu erzielen. Geeignete pH-Stabilisatoren sind beispielsweise Ammoniak, Triethylamin, Triethanolamin u.a..

Die Metallschutzlackzusammensetzung enthält bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 40 Gew.-%, des filmbildenden Acrylatpolymers als Feststoff. Dabei ist die einzusetzende Menge an Filmbildner abhängig vom Farbton und wird dementsprechend gewählt.

Des weiteren enthält die Metallschutzlackzusammensetzung 10 bis 95 Gew.-% Wasser, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% Wasser, insbesondere bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Metallschutzlackzusammensetzung.

Gemäß einer Ausführungsform enthält die Metallschutzlackzusammensetzung 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, mindestens eines wasserlöslichen, polaren organischen Lösungsmittels. Beispiele für geeignete wasserlösliche, polare organische Lösungsmittel sind niedrige, alipathische, einwertige Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Pentanole, Hexanole, Glykolether, Ester, Ketone und gewisse modifizierte Alkohole, wie z.B. Monoalkylether von Ethylen- oder Propylenglykol, beispielsweise Propylenglykoldimethylether und Propylenglykoldimethylether, Diacetonalkohol und Esteralkohole. Diese wasserlöslichen, polaren organischen Lösungsmittel unterstützen die Filmbildung und die Wasserlöslichmachung des Polymers. Ferner führen sie zur Trocknungsbeschleunigung und Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften bei der Streich- und Rollapplikation.

Des weiteren kann der erfindungsgemäße Metallschutzlack noch andere übliche Zusätze in üblichen Mengen enthalten, so beispielsweise wenigstens ein schwerwasserlösliches organisches Lösungsmittel (0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 5 Gew.-%), wenigstens ein oberflächenaktives Mittel (0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%), wenigstens einen pH-Stabilisator (0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%), sowie wenigstens einen Entschäumer (0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%). Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht der Metallschutzlackzusammensetzung. Die Aufzählung ist nicht abschließend.

Beispiele für geeignete schwerlösliche, organische Lösungsmittel sind alipathische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzin oder Testbenzin, Dipten, höhere alipathische Alkohole, wie beispielsweise Ethylhexanol, Isodecanol sowie Isononanol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tripropylenglykol u.ä.

Der Entschäumer kann hinzugegeben werden, um die Oberflächenspannung der Zusammensetzung zu verändern. Dadurch wird in vorteilhafter Weise das leichte Austreten von ungelösten Gasen nach dem Aufbringen des Metallschutzlackes auf

das Substrat ermöglicht. Ferner kann so dem Detergenseffekt der in dem Metallschutzlack vorhandenen oberflächenaktiven Mitteln entgegengewirkt werden. Geeignet sind beispielsweise nicht-ionogene Netzmittel.

Ferner kann der Metallschutzlack noch ein oder mehrere Füllstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt bis zu 40 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Metallschutzlackes, enthalten. Zu nennen sind beispielsweise Quarzmehl, Kreide, Talkum, Bariumsulfat, Silikate, Siliciumdioxid u.ä.

Selbstverständlich können dem erfindungsgemäßen Metallschutzlack noch weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Metallschutzlackzusammensetzung, enthalten. So beispielsweise Weichmacher, wie Dioctylphthalat, weitere Verdickungsmittel bzw. Thioxtropiemittel, wie z.B. organisch modifizierte Bentonite, bedingt Korrosionsinhibitoren, wie z.B. das Bariumsalz der Alkylnaphtalinsulfonsäure, Gleitmittel, Verlaufsmittel u.ä..

In vorteilhafter Weise kann der erfindungsgemäße Metallschutzlack pigmentiert oder in Form eines Klarlackes in glänzender oder mattierter Form eingesetzt werden. Dabei zeichnet sich der erfindungsgemäße Metallschutzlack durch eine hohe Glanzstabilität aus. Wenn ein Pigment zur Färbung eingesetzt wird, dann können bis zu 30 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gewicht der Metallschutzlackzusammensetzung, von dem oder den Pigmenten verwendet werden. Beispiele für geeignete Pigmente sind die üblicherweise in Beschichtungsmitteln eingesetzten Pigmente, wie beispielsweise Titandioxid, Ruß, Metalloxid-Glimmer-Pigmente, Aluminiumpigmente u.ä..

Es ist erfindungsgemäß außerordentlich vorteilhaft, bei der Formulierung pigmentierter Lacke auf bestimmte Metallionen zu verzichten. Solche sind beispielsweise Zink- und Eisenhaltige Pigmente, Extender und Korrosionsschutzpigmente. Bei Verwendung derartiger Verbindungen kann es zu Reaktionen mit dem Bindemittel kommen, was in nachteiliger Weise zur Koagulation der Polymerdispersion führt. Um dies zu verhindern sollte vorzugsweise auf diese Verbindungen verzichtet werden.

Die Anwesenheit eines Pigments erfordert üblicher Weise die Zugabe eines oder mehrerer oberflächenaktiven Mittel, um die Suspendierung des Pigments im flüssigen Träger sicherzustellen. Vorliegend wird dies insbesondere durch den Einsatz eines Verdickers mit benetzenden Eigenschaften, wie einen Polyurethanverdicker, bewirkt. Jedoch kann es vorteilhaft sein, weitere oberflächenaktiven Mittel in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Metallschutzlackes, einzusetzen. Geeignete oberflächenaktive Mittel sind beispielsweise die Salze einer polymeren Carboxylsäure, Salze eines Acrylpolymeren, modifizierte Alkylpolyether u.ä.

Die Erfindung soll anhand einiger nicht beschränkender Ausführungsbeispiele erläutert werden. Alle Angaben über Teile und Prozente sind dabei Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Das Verfahren der Polymerisation ist dem Fachmann bekannt, so daß auf die für die jeweiligen Aufbaukomponenten geeigneten Bedingungen hier nicht näher eingegangen werden soll.

Die Polymerisation erfolgt zweckmäßiger Weise in Gegenwart von 0,3 bis 5,0, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomere a1 bis a4, an radikalbildender Initiatoren, wie beispielsweise Azobiscarbonsäureamide, Azobiscarbonsäurenitrile oder Peroxide; im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 50 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 130 °C, gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern, wie beispielsweise Mercaptoethanol, Tertiärdodecylmercaptan oder Diisopropylxanthogendisulfid, welche in Mengen von 0 bis 3 Gew.-% bezogen auf die Summe der Monomere a1 bis a4 vorhanden sein können.

Es ist an sich nicht kritisch, ob zuerst die Komponente A und dann die Komponente B polymerisiert wird oder umgekehrt. Für das erfindungsgemäß zu verwendende Copolymerisat ist nur wesentlich, daß in mindestens einer Stufe das darin angewandte Monomer (A) als solches, oder die darin angewandte Monomermischung (AB) als solche, ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymerisat oder Copolymerisat bildet. Es ist jedoch äußerst vorteilhaft, wenn zunächst die Komponente A und anschließend die

Komponente B polymerisiert. Die beiden Komponenten vorzugsweise eine homogene Mischung. Die zuerst hergestellte Komponente wird weitest gehend, d.h. zu mehr als 95%, vorzugsweise zu mehr als 99%, auspolymerisiert, bevor mit der Polymerisation der zweiten Komponente begonnen wird. Dies ist aus dem Grunde vorteilhaft, da durch Restmonomere der ersten Komponente, insbesondere säuregruppenhaltige, sich die Zusammensetzung der zweiten Komponente verändern, was zu einer Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere zu einer Verstärkung der Viskositätsabhängigkeit vom pH-Wert führen würde.

Die auspolymerisierten Copolymerisatlösungen, welche dem resultierenden Gemisch der Komponenten A und B entsprechen, werden entweder durch Zumischen von Ammoniak und Verdünnen mit Wasser in Dispersionen überführt, oder man rührt das auspolymerisierte Copolymerisat bzw. die auspolymerisierte Copolymerisatlösung langsam in eine wäßrige Ammoniaklösung ein und erhält dadurch eine Dispersion.

Die so erhaltenen Dispersionen können entsprechend dem Lösungsmittelgehalt des aus A und B zusammengesetzten Polymerisats unter Umständen noch mehr als die statthafte Menge an organischen Lösungsmitteln enthalten. Ein solcher Überschuß wird gegebenenfalls destillativ, vorzugsweise durch Vakuumdestillation, aus den Dispersionen entfernt, wobei das Lösungsmittel zurückgewonnen werden kann. Der Neutralisationsgrad der Dispersionen beträgt 10 bis 150%, vorzugsweise 15 bis 100%, besonders bevorzugt 40 bis 70%. Der pH-Wert der Dispersionen kann demnach zwischen 6,8 und 10, vorzugsweise zwischen 7 und 9 betragen.

Von dem als Neutralisationsmittel dienenden Ammoniak kann zur Erzielung bestimmter Effekte ein Teil des für die Neutralisation erforderlichen Ammoniaks durch organische Amine, insbesondere Triethylamin, ersetzt werden. Vorzugsweise wird nur ein geringer Teil, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%, ersetzt. Solche Zusätze können die Wasserquellbarkeit und die Wasserdurchlässigkeit der Anstriche erhöhen.

### **1. Herstellung eines weißen, glänzenden wäßrigen Metallschutzlacks**

Die folgenden Komponenten werden unter langsamen Rühren eingewogen:

- 10 Teile Wasser
- 0,5 Teile eines handelsüblichen Netzmittels
- 0,1 Teile 15 %iger Ammoniak
- 0,4 Teile eines handelsüblichen Entschäumers
- 4,0 Teile Butylglykol
- 25,0 Teile Titandioxid
- 7,0 Teile Bariumsulfat

Die Mischung wird 15 Minuten unter einem Dissolver auf eine Hegmann-Feinheit < 10 my dispergiert. Danach werden 52,0 Teile der Acrylatdispersion und 1,0 Teil eines Polyurethanverdickers zugegeben. Mit 15 %igem Ammoniak wird ein pH-Wert von 8,5 bis 9 eingestellt.

Die Herstellung der Metallschutzlackzusammensetzung erfolgte in Edelstahlgeräten, um Metallkontaminationen aus den Produktionsaggregaten zu vermeiden. Die so erhaltende Anstrichzusammensetzung wurde dann abgefüllt. Sie weist eine sehr gute Lagerstabilität auf. Sowohl nach Lagerung von 3 Monaten bei 50°C, als auch bei Lagerung von 12 Monaten bei Raumtemperatur traten keine Veränderung in der Metallschutzlackzusammensetzung auf.

Der erfindungsgemäße Metallschutzlack wies ferner eine sehr gute Applizierbarkeit mit dem Pinsel oder der Rolle auf. Er zeigte eine gute Standfestigkeit, eine gute Kantenabdeckung des Untergrundes, eine gleichmäßige Beschichtung und einen guten Verlauf.

Zur Prüfung der technischen Eigenschaften wurde die Metallschutzlackzusammensetzung ferner auf ein Stahlblech, welches zuvor mit einem handelsüblichen Metallreiniger entfettet wurde, in einer Schichtdicke von 50 my appliziert. Die resultierenden Beschichtungen wurden 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert und danach verschiedenen Prüfungen unterzogen. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 1a und 1b dargestellt.

Tabelle 1 a. Flüssiglack

ICI-Viskosität (Poise)	1,8 bis 2,2
Trocknung	
a. Staubtrocken	ca. 1 h
b. Griffestigkeit	6 bis 8 h

Tabelle 1 b. Trockenfilm

Untergrund	Stahlblech, entfettet
Schichtdicke	50 my
Haftung Gitterschnitt nach EN-ISO 2409	Gt0
Pendelhärte nach 7 Tagen Trocknung	> 30
Korrosionsschutz Salzsprühtest DIN 50021 SS	1000h

**2. Herstellung eines schwarzen, wäßrigen Metallschutzlacks**

Die folgenden Komponenten wurden unter langsamen Rühren eingewogen:

- 8,0 Teile Wasser
- 0,6 Teile eines handelsüblichen Netzmittels
- 0,2 Teile 15%iger Ammoniak
- 0,5 Teile eines handelsüblichen Entschäumers

- 5,0 Teile Butylglykol
- 13,0 Teile einer handelsüblichen Schwarzpaste
- 15,0 Teile Bariumsulfat
- 56,7 Teile der Acrylatdispersion
- 1,0 Teil eines Polyurethanverdickers

Mit 15%igem Ammoniak wird ein pH-Wert von 8,5 bis 9,0 eingestellt. Die Herstellung des Metallschutzlackes erfolgte dabei in Edelstahlgeräten, um sicherzustellen, daß keine Metallkontamination aus den Produktionsaggregaten erfolgt.

Die so erhaltene Anstrichzusammensetzung wurde dann abgefüllt. Sie weist eine sehr gute Lagerstabilität auf. Sowohl nach Lagerung von 3 Monaten bei 50°C als auch nach Lagerung von 12 Monaten bei Umgebungstemperaturen traten keine Veränderungen des Metallschutzlackes auf.

Der Metallschutzlack zeigte ferner eine sehr gute Applizierbarkeit mit dem Pinsel oder der Rolle sowie eine gute Standfestigkeit, eine gute Kantenabdeckung des Untergrundes, eine gleichmäßige Beschichtung und einen guten Verlauf.

Zur Prüfung der technischen Eigenschaften wurde der Metallschutzlack ferner auf einem Stahlblech, welches zuvor mit einem handelsüblichen Metallreiniger entfettet wurde, in einer Schichtdicke von 50 my appliziert. Die resultierenden Beschichtungen wurden 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert und danach verschiedenen Prüfungen unterzogen. Die Prüfergebnisse sind in den Tabellen 2a und 2b dargestellt.

Tabelle 2a. Flüssiglack

ICI-Viskosität (Poise)	1,8 bis 2,2
Trocknung	
a. Staubtrocken	ca. 1,5 h
b. Griffestigkeit	6 bis 8 h

Tabelle 2 b. Trockenfilm

Untergrund	Stahlblech, entfettet
Schichtdicke	50 my
Haftung Gitterschnitt nach EN-ISO 2409	Gt0
Pendelhärte nach 7 Tagen Trocknung	> 30
Korrosionsschutz Salzprühtest DIN 50021 SS	1000h

### 3. Herstellung eines farblosen, seidenmatten wäßrigen Metallschutzlacks

Die nachfolgenden Komponenten wurden zur Herstellung des Lackes eingewogen:

Rohstoffe	Menge/kg
Wasser	84,33
Propylenglykol	20,18
Ammoniak 15%	1,67
Dipropylenglykol(mono)methylether	10,63
Mischung aus Polysiloxanen und hydrophoben Feststoffen (erhältlich unter dem Handelsnamen Byk 024)	2,84
Methylendiaminomethyletherpolykondensat	19,47
Polyurethanverdicker	14,88
Acrylatdispersion	780,75
2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutyrat	52,15
Alkanolaminphosphat	12,62
Methylisothiazolinon	0,48

Die ersten 7 Komponenten wurden als Dispergiertgut eingesetzt, die restlichen dienten dem auflacken. Ansonsten wurde verfahrenstechnisch so vorgegangen, wie bei den Beispielen 2 und 3 erläutert. Auch diese Metallschutzlackzusammensetzung zeigt die dargelegten hervorragenden Eigenschaften bezüglich der Korrosionsbeständigkeit, Haftung auf dem Grundmaterial sowie einfache Applizierbarkeit.

## Patentansprüche

1. Metallschutzlackzusammensetzung auf Wasserbasis zur Herstellung eines geschlossenen, lufttrocknenden Films auf einer Substratoberfläche, mit wenigstens einer filmbildenden, wasserverdünnbaren Komponente, dadurch gekennzeichnet,
  - daß sie im wesentlichen Emulgatorfrei ist,
  - daß sie ein Verdickungsmittel mit benetzenden Eigenschaften aufweist,
  - daß die filmbildende Komponente eine wäßrige Acrylatpolymerisatdispersion ist, deren Polymerisatanteil ein Gehalt von
    - 15 bis 50 Gew.-% einer Komponente A sowie
    - 50 bis 85 Gew.-% einer Komponente B aufweist,wobei die Komponente A ein wasserverdünnbares Copolymerisat ist, welches in Wasser eine feinteilige Dispersion ergibt, bestehend aus wenigstens den Bestandteilen
    - a1 - einem Acrylsäure- oder Methacrylsäure -C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkylester und/oder einem Gemisch dieser Ester,
    - a2 - dem oder den unter a1 aufgeführten Monomeren oder einem oder mehreren Vinylaromaten,
    - a3 - zumindest einer copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten, bis zu 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Carbonsäure oder Carbonsäureanhydrid,und die Komponente B ein Lösungspolymerisat ist, welches frei von säuregruppenhaltigen Monomeren ist und welches zumindest aus den Bestandteilen a1 und a2 besteht.
2. Metallschutzlackzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, als Verdickungsmittel ein Polyurethanharz eingesetzt wird.
3. Metallschutzlackzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A und Komponenten B als weiteren Bestandteil wenigstens eine weitere copolymerisierbare Verbindung aufweisen (a4), wobei es sich bei dem Bestandteil a4 um copolymerisierbare, olefinisch ungesättigte Verbindungen handelt, die nicht unter a1 bis a3 fallen.

4. Metallschutzlackzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Glastemperaturen der Komponenten A und B um nicht mehr als 30 bis 40°C unterscheiden.
5. Metallschutzlackzusammensetzung nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat A ein Gehalt von
  - 25 bis 98,5 Gew.-% an a1,
  - 0 bis 60 Gew.-% an a2,
  - 1,5 bis 15 Gew.-% an a3,
  - 0 bis 30 Gew.-% an a4 aufweist.
6. Metallschutzlackzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B ein Lösungspolymerisat ist, welches ausschließlich aus den Bestandteilen a1, a2 und a4 besteht.
7. Metallschutzlackzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Gehalt von weniger als 10 Gew.-% an Vinylaromaten in der Komponente A, die Säurezahl der Komponente A maximal 75 mg KOH/g Feststoff, vorzugsweise 54 bis 65 mg KOH/g Feststoff, beträgt und ferner die Säurezahl der Mischung der Komponenten A und B maximal 30 mg KOH/g Feststoff, vorzugsweise 12 bis 27 mg KOH/g Feststoff, beträgt.
8. Metallschutzlackzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Gehalt von 10 bis 60 Gew.-% an Vinylaromaten in der Komponente A die Säurezahl der Komponente A maximal 95 mg KOH/g Feststoff, vorzugsweise 62 bis 94 mg KOH/g Feststoff beträgt und die Säurezahl der Mischung der Komponenten A und B maximal 50 mg KOH/g Feststoff, vorzugsweise 20 bis 47 mg KOH/g Feststoff beträgt.
9. Metallschutzlackzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 40 Gew.-% des filmbildenden Acrylatpolymers aufweist.

10. Metallschutzlackzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Menge an Filmbildner in Abhängigkeit vom zu erzielenden Farbton der Metallschutzlackzusammensetzung wählbar ist.
11. Metallschutzlackzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, Wasser enthält.
12. Metallschutzlackzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Gehalt von 0 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% an mindestens einem wasserlöslichen, polaren organischen Lösungsmittel aufweist.
13. Metallschutzlackzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere weitere Zusätze aufweist, wie
  - wenigstens ein schwerwasserlösliches organisches Lösungsmittel (0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%)
  - wenigstens ein oberflächenaktives Mittel (0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%)
  - wenigstens einen pH-Stabilisator (0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%)
  - wenigstens einen Entschäumer (0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%)
  - Füllstoffe ( bis zu 40 Gew.-%)
  - wenigstens einen weiteren Zusatz aus der Gruppe Weichmacher, Verdickungsmittel, Gleitmittel und/oder Verlaufsmittel (0,1 bis 10 Gew.-%).
14. Metallschutzlackzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Verdicker mit benetzenden Eigenschaften zu einem Anteil von 0,3 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, aufweist.

15. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung einer Grundierung, Decklackierung und/oder zur Herstellung eines Einschichtlacks.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati	Application No
PCT/EP	02/10879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C09D125/14 C09D133/06 C09D151/00 C09D5/02

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 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)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 151 143 A (BLANK WERNER J ET AL) 24 April 1979 (1979-04-24) claims 1,6 ---	1
A	EP 0 029 637 A (COOK PAINT & VARNISH CO) 3 June 1981 (1981-06-03) claim 1 ---	1
A	EP 0 525 977 A (MORTON INT INC) 3 February 1993 (1993-02-03) claims -----	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

30 January 2003

Date of mailing of the international search report

10/02/2003

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

Schueler, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I Information on patent family members

Internat Application No  
PCT/EP 02/10879

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4151143	A	24-04-1979	CA 1116773 A1	19-01-1982
			JP 1464604 C	10-11-1988
			JP 54043286 A	05-04-1979
			JP 63014004 B	29-03-1988
-----				
EP 0029637	A	03-06-1981	US 4290932 A	22-09-1981
			AU 541266 B2	03-01-1985
			AU 5884380 A	04-06-1981
			BR 8007767 A	09-06-1981
			CA 1159178 A1	20-12-1983
			DE 3072165 D1	05-10-1989
			EP 0029637 A2	03-06-1981
			ES 8107274 A1	16-12-1981
			JP 1491616 C	07-04-1989
			JP 56076447 A	24-06-1981
			JP 62013992 B	30-03-1987
			MX 156299 A	09-08-1988
			US 4377661 A	22-03-1983
			US 4414357 A	08-11-1983
ZA 8006516 A	28-10-1981			
-----				
EP 0525977	A	03-02-1993	AU 644529 B2	09-12-1993
			AU 1862092 A	07-01-1993
			CA 2072222 A1	29-12-1992
			EP 0525977 A1	03-02-1993
			FI 922991 A	29-12-1992
			JP 7048535 A	21-02-1995
			NO 922508 A	29-12-1992
			US 5340870 A	23-08-1994
-----				

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen  
 PCT/EP 02/10879

 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C09D125/14 C09D133/06 C09D151/00 C09D5/02

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

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 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)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 151 143 A (BLANK WERNER J ET AL) 24. April 1979 (1979-04-24) Ansprüche 1,6	1
A	EP 0 029 637 A (COOK PAINT & VARNISH CO) 3. Juni 1981 (1981-06-03) Anspruch 1	1
A	EP 0 525 977 A (MORTON INT INC) 3. Februar 1993 (1993-02-03) Ansprüche	1

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

 Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> 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

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/02/2003

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

ur selben Patentfamilie gehören

Internat

Aktenzeichen

PCT/EP 02/10879

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4151143	A	24-04-1979	CA 1116773 A1	19-01-1982
			JP 1464604 C	10-11-1988
			JP 54043286 A	05-04-1979
			JP 63014004 B	29-03-1988
EP 0029637	A	03-06-1981	US 4290932 A	22-09-1981
			AU 541266 B2	03-01-1985
			AU 5884380 A	04-06-1981
			BR 8007767 A	09-06-1981
			CA 1159178 A1	20-12-1983
			DE 3072165 D1	05-10-1989
			EP 0029637 A2	03-06-1981
			ES 8107274 A1	16-12-1981
			JP 1491616 C	07-04-1989
			JP 56076447 A	24-06-1981
			JP 62013992 B	30-03-1987
			MX 156299 A	09-08-1988
			US 4377661 A	22-03-1983
			US 4414357 A	08-11-1983
			ZA 8006516 A	28-10-1981
EP 0525977	A	03-02-1993	AU 644529 B2	09-12-1993
			AU 1862092 A	07-01-1993
			CA 2072222 A1	29-12-1992
			EP 0525977 A1	03-02-1993
			FI 922991 A	29-12-1992
			JP 7048535 A	21-02-1995
			NO 922508 A	29-12-1992
			US 5340870 A	23-08-1994