

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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b>  <b>C09D 7/14, 17/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/07961</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 14. April 1994 (14.04.94)
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP93/02615</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. September 1993 (25.09.93)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 42 32 717.2 30. September 1992 (30.09.92) DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BRÜNNEMANN, Michael [DE/DE]; Eichendorffstrasse 41, D-48167 Münster (DE). GRABBE, Michael [DE/DE]; Freiherr von Twikel Strasse 8, D-48308 Senden (DE). HOFFMANN, Peter [DE/DE]; Erlengrund 218, D-48308 Senden (DE). MAYER, Bernd [DE/DE]; Hölderlinweg 55, D-48165 Münster (DE).</p>		<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p><b>(54) Title:</b> MIX SCHEME FOR PRODUCING COATING AGENTS THAT CONTAIN SOLVENTS</p>		
<p><b>(54) Bezeichnung:</b> MISCHSYSTEM ZUR HERSTELLUNG LÖSEMITTELHALTIGER ÜBERZUGSMITTEL</p>		
<p><b>(57) Abstract</b></p>		
<p>The invention pertains to a mix scheme for producing, from various base paints, solvent-containing coating agents of precisely defined shading, characterized in that the mix scheme contains A) various base paints A which contain less than 5% by wt. water, at least one color- and/or effect-producing pigment, organic solvent, at least one water-dilutable or water-dispersible binder as well as possibly auxiliary and additive materials, B) at least one solvent-containing, binder-containing, non-pigmented constituent B which can contain up to 5% by wt. water, and possibly C) a constituent C containing at least one cross-linking agent and D) a constituent D containing organic solvents, possibly water, as well as possibly additives and catalysts. The invention also pertains to a method for producing coating agents using this mix scheme and the use of the mix scheme for producing base lacquers and one-coat covering lacquers for coating auto bodies and/or plastic parts, especially for auto repair enamelling.</p>		
<p><b>(57) Zusammenfassung</b></p>		
<p>Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mischsystem für die Herstellung von lösemittelhaltigen Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Mischsystem A) verschiedene Basisfarben A, die weniger als 5 Gew.-% Wasser, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdünbares oder wasserdispersierbares Bindemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, B) mindestens eine lösemittelhaltige, bindemittelhaltige, pigmentfreie Komponente B, die bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten kann sowie gegebenenfalls C) eine mindestens ein Vernetzungsmittel enthaltende Komponente C und D) eine organische Lösemittel, ggf. Wasser sowie ggf. Additive und Katalysatoren enthaltende Komponente D enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln unter Einsatz dieses Mischsystems sowie die Verwendung des Mischsystems zur Herstellung von Basislacken und Einschichtdecklacken für die Beschichtung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteilen, insbesondere für die Autoreparaturlackierung.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

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

1  
Mischsystem zur Herstellung lösemittelhaltiger  
Überzugsmittel

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein  
Mischsystem zur Herstellung von lösemittelhaltigen  
Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus  
verschiedenen Basisfarben.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein  
Verfahren zur Herstellung dieser Überzugsmittel mit  
genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene  
Basisfarben getrennt gelagert und erst kurz vor der  
Applikation zu dem Überzugsmittel in dem gewünschten  
Farbton gemischt werden.

15 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung noch die  
Verwendung des Mischsystems zur Herstellung von  
Basislacken sowie Einschichtdecklacken für die  
Beschichtung von Automobilkarossen und/oder  
Kunststoffteilen sowie zur Herstellung von  
20 Überzugsmitteln für die Reparaturlackierung.

Übliche Verfahren zur Ausbesserung von Schadstellen an  
einer gegebenenfalls mehrschichtigen Lackierung  
beinhalten die sorgfältige Reinigung und Schleifen,  
25 ggf. Spachteln und Füllern an der Schadstelle. Danach  
wird die Schadstelle ggf. nach einer weiteren  
Vorbehandlung üblicherweise deckend und auslaufend in  
die angrenzenden Bereich hinein mit Effektlacken, wie  
z.B. Metallicbasislacken, oder mit Unilacken ge-

30

35

spritzt. Nach Antrocknung des so hergestellten Überzuges werden der Überzug und die angrenzenden Teile mit einem Klarlack überspritzt, und nach einer ggf. notwendigen Ablüftzeit wird der Klarlacküberzug  
5 gemeinsam mit den vorher aufgetragenen Schichten vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 100 °C getrocknet.

Als Effekt-Lacke und/oder im Zweischichtverfahren aufgetragene Unilacke für das Ausbessern von  
10 Schadstellen werden üblicherweise festkörperarme Lacke verwendet, die neben Bindemitteln farb- und/oder effektgebende Pigmente und einen hohen Anteil organischer Lösemittelgemische enthalten.  
Diese Lacke werden entweder vom Lackhersteller im  
15 gewünschten Farbton geliefert, oder der Farbton wird vor der Applikation aus einem Mischsystem mehrerer Basisfarben hergestellt. Diese Herstellung aus einem Mischsystem hat den Vorteil, daß nicht jeder Farbton einzeln hergestellt und bevorratet werden muß und daß  
20 somit Produktions-, Distributions- und Lagerhaltungskosten gesenkt werden können. In beiden Fällen ist es notwendig, daß die gelieferten Lacke eine ausreichende Lagerstabilität (mindestens 12 Monate) aufweisen. Für ein Mischsystem hat außerdem die  
25 Farbtongenauigkeit der Basisfarben eine große Bedeutung.

Während im Bereich der Serienlackierung zunehmend wasserverdünnbare Basislacke eingesetzt werden, werden  
30 im Bereich der Autoreparaturlackierung noch konventionelle, d.h. lösemittelhaltige Basislacke eingesetzt. Diese bisher für die Reparaturlackierung verwendeten festkörperarmen Basislacke haben eine von den bisher für die Serienlackierung verwendeten  
35 wasserverdünnbaren Basislacken deutlich verschiedene Zusammensetzung. So erfolgt beispielsweise die

Rheologiesteuerung bei den konventionellen Systemen zum größten Teil über die Verdunstungsgeschwindigkeit der organischen Lösemittel (Festkörperanstieg zwischen Applikationsgerät und zu lackierendem Objekt), während  
5 bei den wäßrigen Systemen die Rheologiesteuerung durch externe Verdickungsmittel oder durch entsprechende Modifikationen im Bindemittel erfolgt.

Bekannt sind konventionelle, d.h. lösungsmittelhaltige  
10 Basisfarben, beispielsweise auf Basis Celluloseacetobutyrat, Melaminharzen, Polyestern sowie Pigmenten. Aus der EP-A-438 090 sind Bindemittelzusammensetzungen bekannt, die auch ohne Emulgatorzusatz zum Anreiben von Pigmenten für wäßrige  
15 Überzugsmittel geeignet sind. Als Bindemittel der dort beschriebenen Pigmentpasten werden Polyesterurethanharze genannt. Zum Stand der Technik gehören desweiteren wasserfreie Pigmentpasten, deren hoher Emulgatoranteil zum Erreichen einer ausreichenden  
20 Wasserdispergierbarkeit sich oftmals negativ auswirkt. Schließlich sind auch nicht-wasserverdünnbare Pigmentpasten bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe  
25 zugrunde, ein Mischsystem zur Verfügung zu stellen, das die Herstellung lösemittelhaltiger Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben ermöglicht. Insbesondere sollte dieses Mischsystem die Herstellung lösemittelhaltiger Überzugsmittel  
30 ermöglichen, die für die Reparaturlackierung, insbesondere von Schadstellen an Automobilkarossen, geeignet sind. Dabei sollte eine hohe Farbtongenauigkeit der Basisfarben gewährleistet sein, um so die gewünschten Farbtöne ohne aufwendige  
35 Maßnahmen beim Lackierer möglichst exakt und reproduzierbar einstellen zu können.

Dies bedeutet auch, daß die für den Aufbau dieses Mischsystem verwendeten Basisfarben eine sehr gute Lagerstabilität (> 12 Monate) aufweisen müssen. Schließlich sollten die unter Verwendung dieses

5 Mischsystems hergestellten Überzugsmittel sowohl im Falle von Effektlacken als auch im Falle von Unifarbtönen zu Beschichtungen mit guten mechanischen Eigenschaften führen. Außerdem sollten die Basisfarben des Mischsystems eine breite Verwendbarkeit aufweisen,

10 d.h. sie sollten sowohl zur Herstellung lösungsmittelhaltiger als auch wäßriger Überzugsmittel geeignet sein.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein

15 Mischsystem für die Herstellung von lösemittelhaltigen Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Mischsystem

- 20 A) verschiedene Basisfarben A, die weniger als 5 Gew.-% Wasser, mindestens ein farb-und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdünbares oder wasserdispergierbares Bindemittel sowie ggf.
- 25 Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, und
- B) mindestens eine lösemittelhaltige, bindemittelhaltige, pigmentfreie Komponente B, die bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten kann, und
- 30 gegebenenfalls
- C) eine mindestens ein Vernetzungsmittel enthaltende Komponente C und
- 35 D) eine organische Lösemittel, ggf. Wasser sowie ggf. Additive und Katalysatoren enthaltende Komponente D

enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein  
5 Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln mit genau  
festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben  
eines Mischsystems getrennt hergestellt und gelagert  
werden und erst kurz vor der Applikation des  
Überzugsmittels gemischt werden, dadurch  
10 gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Mischsystem  
eingesetzt wird.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch die  
Verwendung der Mischsysteme zur Herstellung von  
15 lösemittelhaltigen Überzugsmitteln für die  
Reparaturlackierung, insbesondere zur Herstellung von  
Basislacken einer Zweischichtdecklackierung sowie  
pigmentierten Einschichtdecklackierungen für die  
Reparaturlackierung, insbesondere von  
20 Automobilkarossen.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß  
durch das erfindungsgemäße Mischsystem die Herstellung  
von Überzugsmassen ermöglicht wird, die sich durch eine  
exakte und reproduzierbare Einstellung des gewünschten  
25 Farbtons auszeichnen, ohne daß hierzu aufwendige  
Maßnahmen erforderlich sind. Gewährleistet wird dies  
durch eine hohe Farbtongenauigkeit und eine  
entsprechend gute Lagerstabilität der Basisfarben. Ein  
weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß die  
30 erfindungsgemäß hergestellten Basisfarben gegen  
Einfrieren/Auftauen unempfindlich sind. Weiterhin  
weisen die so hergestellten Überzugsmassen den Vorteil  
auf, daß sie zu Beschichtungen mit guten mechanischen  
Eigenschaften führen.  
35 Vorteilhaft ist ferner, daß durch das erfindungsgemäße  
Mischsystem auch im Bereich der Reparaturlackierung

Überzugsmittel zur Verfügung gestellt werden, die den hohen Anforderungen hinsichtlich der Qualität der Reparaturlackierung gerecht werden. Ferner besteht insbesondere unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ein besonderer Vorteil darin, daß durch die wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Bindemittel enthaltenden Basisfarben A die Möglichkeit geschaffen wird, nur eine Basispastenreihe sowohl für wäßrige als auch für organisch gelöste Systeme zu verwenden. Der erfindungsmäÙe Einsatz im wesentlichen wasserfreier, bevorzugt völlig wasserfreier Basisfarben, bietet außerdem den Vorteil, daß für die Lagerung dieser Basisfarben Behälter verwendet werden können, die nicht (z. B. durch eine entsprechende Innenlackierung) gegen eine Korrosion durch Wasser geschützt sein müssen. Weiterhin können für die Formulierung der Basisfarben unter bestimmten Voraussetzungen auch wasserempfindliche Pigmente eingesetzt werden, wodurch die zur Verfügung stehende Auswahl an Pigmenten erheblich vergrößert wird.

Im folgenden sollen nun die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäÙen Mischsystems näher erläutert werden.

Die Komponente A des Mischsystems kann alle lacküblichen Pigmente enthalten, vorausgesetzt, daß sie nicht innerhalb kurzer Zeit (Zeitspanne zwischen dem Zusammenrühren der Komponenten A und B und der Applikation der Lacke) mit Wasser reagieren und daß sie sich nicht in Wasser lösen. Die Komponente A kann dabei Effektpigmente und/oder farbgebende Pigmente auf anorganischer oder organischer Basis enthalten. Um eine möglichst universelle Einsatzbreite zu gewährleisten und möglichst viele Farbtöne realisieren zu können, ist es bevorzugt, ein Mischsystem auf der Basis von nur farbgebende Pigmente enthaltenden Komponenten A und nur Effektpigmente enthaltenden Komponenten A aufzubauen.

Zur Herstellung der Komponente A können alle üblicherweise bei der Formulierung von wäßrigen Überzugsmitteln eingesetzten Effektpigmente eingesetzt  
5 werden. Beispiele für geeignete Effektpigmente sind handelsübliche Aluminiumbronzen, die gemäß DE-OS 3636183 chromatierten Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen sowie andere übliche Metallplättchen und Metallflockenpigmente. Für die Herstellung der  
10 Komponente A sind auch nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente geeignet.

Beispiele für geeignete farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis sind Titandioxid, Eisenoxide, Ruß  
15 u.ä. Beispiele für geeignete farbgebende Pigmente auf organischer Basis sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange, Sicotransgelb, Heliogengrün u.ä.

Als Bindemittel für den Einsatz in der Komponente A  
20 sind alle wasserverdünnbaren bzw. wasserdispergierbaren Bindemittel geeignet, die üblicherweise in wäßrigen Überzugsmitteln eingesetzt werden und die sich in Form organischer Lösungen darstellen lassen. Die Wasserverdünbarkeit bzw. Wasserdispergierbarkeit der  
25 Harze kann dabei auch durch Verwendung entsprechender Lösevermittler als Cosolvens bzw. Solvens eingestellt werden. Entscheidend für die Auswahl der Bindemittel ist einerseits die gute Lagerstabilität in organischer Lösung, insbesondere auch die Fähigkeit, ein Absetzen  
30 der Pigmente zu vermeiden, sowie andererseits die problemlose Einarbeitbarkeit der Basisfarbe in die Komponente B bzw. die problemlose Einarbeitbarkeit der Komponente B in die Basisfarbe.

35 Insbesondere werden als Bindemittel für die Komponente A wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare und in

organischer Lösung darstellbare Polyurethanharze, Polyacrylatharze, Polyesterharze und Aminoplastharze sowie deren Mischungen eingesetzt.

- 5 Die als Bindemittel in den Basisfarben eingesetzten Polyurethanharze sind prinzipiell bekannt. Geeignet sind beispielsweise die in der Literatur für den Einsatz in Wasserbasislacken beschriebenen Polyurethanharze, sofern diese Polyurethanharze - in  
10 Abwandlung der in der jeweiligen Literatur beschriebenen Herstellung - in Form organischer Lösungen darstellbar sind.

Beispiele für geeignete Polyurethanharze sind die in  
15 den folgenden Schriften beschriebenen Harze:  
EP-A-355433, DE-OS 3545618, DE-OS 3813866 sowie  
DE-OS 4005961.

- Bezüglich näherer Einzelheiten der Herstellung der  
20 Polyurethanharze und Beispiele geeigneter Verbindungen sei daher auf diese Schriften verwiesen. Die Polyurethanharze kommen allerdings im Unterschied zu den in diesen Schriften beschriebenen Polyurethanharzen nicht als wäßrige Dispersion, sondern in einem oder  
25 mehreren organischen Lösungsmitteln gelöst zum Einsatz. Dies bedeutet, daß das Herstellverfahren der erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze gegenüber den in diesen Schriften beschriebenen Verfahren dahingehend geändert wurde, daß statt der Herstellung  
30 einer Sekundärdispersion ein Lösen der Polyurethanharze in organischen Lösemitteln erfolgt.  
Bevorzugt werden wasserverdünnbare Polyurethanharze eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht (Bestimmung: gelpermeationschromatographisch mit  
35 Polystyrol als Standard) von 1000 bis 30.000, vorzugsweise von 1500 bis 20000, sowie eine Säurezahl

von 5 bis 70 mg KOH/g, vorzugsweise 10 bis 30 mg KOH/g aufweisen und durch Umsetzung, vorzugsweise Kettenverlängerung, von Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren herstellbar sind.

5

Die Herstellung des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren kann durch Reaktion von Polyolen mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 1200 mg KOH/g, mit überschüssigen Polyisocyanaten bei  
10 Temperaturen von bis zu 150 °C, bevorzugt 50 bis 130 °C, in organischen Lösemitteln, die nicht mit Isocyanaten reagieren können, erfolgen. Das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen liegt zwischen 2,0:1,0 und > 1,0:1,0, bevorzugt zwischen  
15 1,4:1 und 1,1:1.

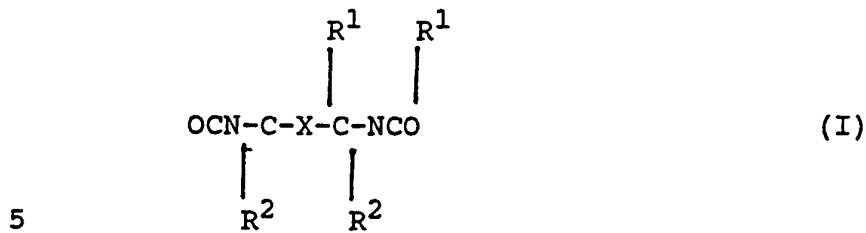
Die zur Herstellung des Präpolymeren eingesetzten Polyole können niedermolekular und/oder hochmolekular sein und sie können reaktionsträge anionische Gruppen  
20 enthalten. Um die Härte des Polyurethans zu erhöhen, kann man niedermolekulare Polyole einsetzen. Sie haben ein Molekulargewicht von 60 bis zu etwa 400, und können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen  
25 enthalten. Es werden dabei Mengen von bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-%, eingesetzt.

Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend linearen Polyols mit einer bevorzugten OH-Zahl von 30 bis 150 mg  
30 KOH/g zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew.-% des gesamten Polyols können aus gesättigten und ungesättigten Polyester und/oder Polyethern mit einer Molmasse  $M_n$  von 400 bis 5000 bestehen. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an  
35 Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Polyesterdiole werden

durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole 5 herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden.

Als typische multifunktionelle Isocyanate werden 10 aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül verwendet. Bevorzugt werden die Isomeren oder Isomeregemische von organischen Diisocyanaten. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber 15 ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Die zur Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt 20 dadurch wird keine Gelbildung verursacht. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden 25 Verbindungen entstehen. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden.

Zur Herstellung festkörperreicher 30 Polyurethanharzlösungen werden insbesondere Diisocyanate der allgemeinen Formel (I)



- eingesetzt, wobei X für einen zweiwertigen, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise für einen gegebenenfalls halogen-, methyl- oder methoxy-substituierten Naphtylen-, Biphenylen- oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylrest, besonders bevorzugt für einen 1,3-Phenylrest und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für einen Methylrest stehen.
- 15 Diisocyanate der Formel (I) sind bekannt (ihre Herstellung wird beispielsweise in der EP-A-101 832, US-PS-3,290,350, UP-PS-4,130,577 und US-PS-4,439,616 beschrieben) und zum Teil im Handel erhältlich (1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol wird
- 20 beispielsweise von der American Cyanamid Company unter dem Handelsnamen TMXDI (META)<sup>®</sup> verkauft).

- Zusätzlich zu den Diisocyanaten der Formel (I) oder stattdessen können auch noch andere aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für zusätzlich einsetzbare Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat
- 25
- 30
- 35

genannt.

Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte vorgenommen werden. So können zur Herstellung der Polyurethanharze Verbindungen verwendet werden, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine Gruppe enthalten, die die Wasserdispergierbarkeit gewährleistet (Trägergruppen). Geeignete Trägergruppen sind nichtionische Gruppen (z. B. Polyether), anionische Gruppen, Gemische dieser beiden Gruppen oder kationische Gruppen.

15

So kann eine so große Säurezahl in das Polyurethanharz eingebaut werden, daß das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu dispergieren ist. Hierzu dienen Verbindungen, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete, mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Gruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt werden Carbonsäure- oder Carboxylatgruppen verwendet. Sie sollen so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des Diisocyanats vorzugsweise mit den anderen gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen des Moleküls reagieren. Es werden dazu Alkansäuren mit zwei Substituenten am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkylolgruppe sein. Diese Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25,

- vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Das Carboxylgruppen enthaltene Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen.
- 5 Die durch die Carboxylgruppen-Neutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen beträgt im allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze beträgt etwa
- 10 6 Gew.-%. Die Menge an Dihydroxialkansäuren im unneutralisierten-Präpolymeren ergibt eine Säurezahl von wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 10. Bei sehr niedrigen Säurezahlen sind i.a. weitere Maßnahmen zur Erzielung der Wasserdispergierbarkeit erforderlich. Die
- 15 obere Grenze der Säurezahl liegt bei 70, vorzugsweise bei 40 mg KOH/g, bezogen auf den Feststoff. Die erfindungsgemäß verwendeten NCO-Präpolymeren können durch gleichzeitige Umsetzung des Polyols oder Polyolgemisches mit einem Diisocyanat-Überschuß
- 20 hergestellt werden. Andererseits kann die Umsetzung auch in vorgeschriebener Reihenfolge stufenweise vorgenommen werden. Beispiele sind in der DE OS 26 24 442 und der DE OS 32 10 051 beschrieben. Die Reaktionstemperatur beträgt bis zu 150 °C, wobei eine
- 25 Temperatur im Bereich von 50 bis 130 °C bevorzugt wird. Die Umsetzung wird fortgesetzt, bis praktisch alle Hydroxylfunktionen umgesetzt sind.
- Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO,
- 30 bezogen auf Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-%.
- Die Umsetzung kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/oder
- 35 tertiären Aminen durchgeführt werden. Um die Reaktionsteilnehmer in flüssigem Zustand zu halten und

eine bessere Temperaturkontrolle während der Reaktion zu ermöglichen, ist der Zusatz von organischen Lösemitteln, die keinen aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff enthalten, möglich. Die Menge an

5 Lösemittel kann in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer Präpolymer-Lösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Im allgemeinen werden 10 bis 70 Gew.-% Lösemittel, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper eingesetzt.

10

Die noch vorhandenen Isocyanatgruppen des Präpolymers werden mit einem Modifizierungsmittel umgesetzt. Diese Reaktion führt insbesondere zu einer weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts. Die

15 Menge dieses Modifizierungsmittels wird durch seine Funktionalität und den NCO-Gehalt des Präpolymeren bestimmt. Das Äquivalentverhältnis der aktiven Wasserstoffatome im Modifizierungsmittel zu den NCO-Gruppen im Präpolymer sollte in der Regel geringer

20 als 3:1 sein und vorzugsweise im Bereich zwischen 1:1 und 2:1 liegen.

Bevorzugt werden als Modifizierungsmittel für die Umsetzung mit dem Präpolymer Di-, besonders bevorzugt

25 Tri- und/oder Polyole eingesetzt.

Es können aber auch andere Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen als Modifizierungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise Polyamine, allerdings nur unter

30 der Voraussetzung, daß die Umsetzung des Präpolymers mit dem Modifizierungsmittel in einem organischen Lösemittel durchführbar (kontrollierbar) ist und bei dieser Reaktion keine unerwünschten Reaktionen, wie z. B. die bei Einsatz von Polyaminen häufig beobachtete

35 Gelierung an der Eintropfstelle des Amins, auftreten. Als Beispiel für mindestens drei Hydroxylgruppen

enthaltene Polyole seien Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit usw. genannt. Bevorzugt wird Trimethylolpropan eingesetzt. Die Umsetzung des Präpolymeren mit den Tri- und/oder  
5 Polyolen wird vorzugsweise durch die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen so gesteuert, daß es zu Kettenverlängerungen kommt.

Die als Bindemittel für die Komponente A eingesetzten  
10 Polyacrylatharze sind ebenfalls bekannt und beispielsweise in DE-OS 3832826 beschriebenen. Geeignet sind im allgemeinen wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Polyacrylatharze, die sich in Form organischer Lösungen darstellen lassen. So eignen sich  
15 beispielsweise die z.T. in der DE-OS 38 32 826 beschriebenen wasserverdünnbaren Polyacrylatharze, die erhältlich sind, indem

- (I) ein Gemisch aus
- 20
- (a1) einem mit (a2), (a3), (b1) und (b2) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch  
25 aus solchen (Meth)acrylsäureestern und gegebenenfalls
- (a2) einem mit (a1), (a3), (b1) und (b2) copolymerisierbaren ethylenisch  
30 ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und gegebenenfalls
- 35
- (a3) einem mit (a1), (a2), (b1) und (b2)

copolymerisierbaren, im wesentlichen  
carboxylgruppenfreien ethylenisch  
ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch  
aus solchen Monomeren

5

zu einem organischen Lösemittel oder  
Lösemittelgemisch gegeben und in Gegenwart  
mindestens eines Polymerisationsinitiators  
polymerisiert wird und

10

(II) nachdem mindestens 80 Gew.-% des aus (a1),  
gegebenenfalls (a2) und gegebenenfalls (a3)  
bestehenden Gemisches zugegeben worden sind

15

(b1) 60 - 100 Gew.-% eines mindestens eine  
Carboxylgruppe pro Molekül tragenden, mit  
(a1), (a2) und (a3) copolymerisierbaren  
ethylenisch ungesättigten Monomeren oder  
eines Gemisches aus solchen Monomeren  
zusammen  
mit

20

25

(b2) 0 bis 40 Gew.-% eines  
carboxylgruppenfreien, mit (a1), (a2),  
(a3) und (b1) copolymerisierbaren  
ethylenisch ungesättigten Monomers oder  
eines Gemisches aus solchen Monomeren

30

zugegeben werden und weiterpolymerisiert wird und

35

(III) nach Beendigung der Polymerisation das  
erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilweise  
neutralisiert und in Wasser dispergiert wird,  
wobei die Summe der Gewichtsanteile von (b1) und  
(b2) stets 100 Gew.-% ergibt und (a1), (a2),  
(a3), (b1) und (b2) in Art und Menge so

ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 0 bis 200, vorzugsweise 60 bis 140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+60^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $-20^\circ\text{C}$  bis  $+40^\circ\text{C}$ , aufweist.

Als Bindemittel für die Komponente A geeignet sind auch wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare und in Form organischer Lösungen darstellbare Polyesterharze. Eingesetzt werden beispielsweise entsprechende handelsübliche wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Polyesterharze sowie die überlicherweise in Wasserbasislacken eingesetzten Polyesterharze.

Als Bindemittel für die Komponente A sind auch wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Aminoplastharze geeignet. Bevorzugt werden wasserverdünnbare Melaminharze eingesetzt. Es handelt sich hierbei im allgemeinen um veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Die Wasserlöslichkeit der Aminoplastharze hängt - abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst gering sein soll- von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkohol bzw.

Ethylenglykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die größte Bedeutung haben die mit Methanol veretherten Melaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch butanolveretherte Melaminharze in wäßriger Phase dispergiert werden. Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochveretherter Formaldehydkondensate mit Oxycarbonsäuren sind über ihre Carboxylgruppen nach Neutralisation wasserlöslich und können in den

Basisfarben enthalten sein.

Als Bindemittel können in den Basisfarben A selbstverständlich auch Mischungen der genannten Bindemittel sowie zusätzlich oder alleine andere wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Bindemittel eingesetzt werden.

Bevorzugt enthalten die Basisfarben A als Bindemittel wasserverdünnbare Polyurethanharze oder wasserverdünnbare Aminoplastharze oder wasserverdünnbare Polyacrylatharze oder wasserverdünnbare Polyesterharze oder Mischungen dieser Harze.

15

Es ist erfindungswesentlich, daß die Basisfarben A im wesentlichen wasserfrei, bevorzugt völlig wasserfrei sind. Der Wassergehalt der Basisfarben sollte weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Basisfarbe, betragen.

20

Als Lösemittel enthält die Basisfarbe ein oder mehrere organische Lösemittel. Beispiele für geeignete Lösemittel sind insbesondere wasserlösliche bzw. wasserverdünnbare Lösemittel, wie z.B. Alkohole, Ester, Ketone, Ketoester, Glykoetherester u.ä. Bevorzugt eingesetzt werden Alkohole und Glykoether, besonders bevorzugt Butylglykol und Butanole.

Es besteht dabei die Möglichkeit, bereits bei der Herstellung der Bindemittel Lösemittel einzusetzen, die auch später als Lösemittel in der Basisfarbe verbleiben. Häufiger wird jedoch zur Herstellung der Bindemittel ein anderes Lösungsmittel eingesetzt, das nach der Herstellung der Bindemittel durch Vakuumdestillation oder Dünnschichtverdampfung schonend

35

abdestilliert und durch ein Lösemittel ersetzt wird, das in der Bindemittellösung verbleibt, die dann in der Basisfarbe eingesetzt wird. Höhersiedende Lösemittel sollten wasserlöslich sein und verbleiben in der

5 Polyurethanharzlösung, die in der Basisfarbe eingesetzt wird, um das Zusammenfließen der Polymerteilchen während der Filmbildung zu erleichtern.

So erfolgt beispielsweise die Herstellung der

10 Polyurethanharzlösung in einem Keton, wie z. B. Methylethylketon oder Aceton. Nach Zugabe von Butylglykol erfolgt anschließend der Lösemittelaustausch durch destillative Entfernung des Ketons (Methylethylketon, Aceton). Besonders bevorzugt sind

15 als Lösemittel für die Herstellung des Polyurethanharzes Methoxipropylacetat, Ethoxyethylacetat und N-Methylpyrrolin, die nicht ausgetauscht werden müssen (kein aktiver Wasserstoff) und in der Komponente A verbleiben können. Ggf. können

20 diese Lösemittel für die Herstellung der Polyurethanharze auch im Gemisch mit Ketonen eingesetzt werden, wobei die Ketone aber nicht in der Basisfarbe verbleiben, sondern nach Herstellung des Polyurethanharzes ausgetauscht werden.

25 Die Komponente A kann außerdem noch übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für derartige Additive sind Entschäumer, Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Verlaufsmittel u.a.

30 Die Herstellung der Komponente A erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden durch Mischen und ggf. Dispergieren der einzelnen Komponenten. So erfolgt die Einarbeitung von farbgebenden Pigmenten üblicherweise

35 durch Anreiben (Dispergieren) der jeweiligen Pigmente mit einem oder mehreren der obenbeschriebenen

Bindemittel, die bevorzugt in Form ihrer Lösungen in organischen Lösemitteln eingesetzt werden. Ggf. kann zum Anreiben noch weiteres organisches Lösemittel zugesetzt werden. Das Anreiben dieser Pigmente erfolgt  
5 mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, wie beispielsweise Perlmühlen und Sandmühlen.

Die Einarbeitung der Effektpigmente erfolgt üblicherweise durch homogenes Mischen der  
10 Effektpigmente mit einem oder mehreren Lösemitteln. Diese Mischung wird dann in eine Mischung eines oder mehrerer der obenbeschriebenen Bindemittel, ggf. unter Zusatz von weiteren organischen Lösemitteln, mittels eines Rührers oder Dissolvers eingerührt. Die  
15 Bindemittel werden bevorzugt in Form ihrer Lösungen in organischen Lösemitteln eingesetzt.

Die jeweiligen Mengenverhältnisse an Pigment, Bindemittel und Lösemittel richten sich dabei, wie dem  
20 Fachmann geläufig ist, nach dem Fließverhalten der Pigmentpaste und sind damit abhängig von dem jeweils verwendeten Pigment.

Einen weiteren erfindungswesentlichen Bestandteil des  
25 Mischsystems stellt die Komponente B dar. Die Komponente B enthält mindestens ein Bindemittel und organische Lösemittel. Die Komponente B ist pigmentfrei und kann unter Umständen bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten. Wenn bei der Herstellung chemisch härtbarer  
30 Überzugsmittel Di- oder Polyisocyanat-Vernetzungsmittel (Komponente C) verwendet werden, sollte die Komponente B des Mischsystems weitgehend wasserfrei sein.

Für physikalisch trocknende Überzugsmittel besteht das  
35 erfindungsgemäße Mischsystem aus den Komponenten A, B und D. In diesem Fall enthält die Komponente B

bevorzugt mindestens ein rheologiesteuerndes Additiv sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe. Als rheologiesteuernde Additive kommen beispielsweise Siliziumdioxid, modifizierte Aluminiumsilikate,  
5 hydriertes Rizinusöl, Aluminiumstearat und Verbindungen mit Polyamidstrukturen in Frage.

Für physikalisch trocknende Überzugsmittel enthält die Komponente B als Bindemittel beispielsweise  
10 Celluloseacetobutytrat, Polyester- und Melaminharze.

Für chemisch aushärtbare Überzugsmittel besteht das erfindungsgemäße Mischsystem aus den Komponenten A, B, C und D. In diesem Fall enthält die Komponente B  
15 mindestens ein Bindemittel, welches mit der mindestens ein Vernetzungsmittel enthaltenden Komponente C ausgehärtet werden kann. Die Komponente B enthält ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe. Unter chemisch aushärtbaren Überzugsmitteln sollen auch oxidativ  
20 trocknende Systeme verstanden werden. Für chemisch aushärtbare Systeme enthält die Komponente C des erfindungsgemäßen Mischsystems mindestens ein Vernetzungsmittel, welches mit dem Bindemittel aus der Komponente B reagiert. Als Bindemittel der Komponente B  
25 werden bevorzugt hydroxylgruppenhaltige lineare Acrylatcopolymerisate verwendet, die mit Di- bzw. Polyisocyanatvernetzungsmitteln (Komponente C) ausgehärtet werden können. Bei derartigen Systemen ist die Komponente D (Einstellverdünnung) wasserfrei und  
30 enthält neben organischen Lösemitteln, welche selbstverständlich nicht gegenüber Isocyanatgruppen reaktiv sein dürfen, vorzugsweise einen Katalysator für die OH/NCO-Reaktion, beispielsweise tertiäre Amine oder organische Zinnverbindungen. Bevorzugt werden als  
35 Bindemittel der Komponente B außerdem die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung

P 41 19 857 beschriebenen silikonmodifizierten Carboxylgruppen enthaltenden Polyacrylate verwendet. Diese werden mit epoxidgruppenhaltigen Vernetzungsmitteln (Komponente C), beispielsweise mit dem unter der Bezeichnung Monsanto LSE 4114 der Firma Monsanto erhältlichen Epoxidharzvernetzer, ausgehärtet. Die silikonmodifizierten Carboxylgruppen enthaltenden Polyacrylate sind herstellbar durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengesamtgewicht, von Polysiloxanmakromonomeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40 000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül. Die silikonmodifizierten Polyacrylate werden bevorzugt zusammen mit COOH-Gruppen enthaltenden Polyestern eingesetzt.

Für den Einsatz in der Komponente B geeignet sind insbesondere in organischen Lösemitteln lösliche Polyurethan-, Polyacrylat-, Polyester-, Aminoplast- und Celluloseacetobutyrateharze. Dabei kommen zum einen die bereits bei der Beschreibung der Komponente A aufgeführten wasser verdünnbaren bzw. wasser dispergierbaren Bindemittel - allerdings in Form organischer Lösungen - in Frage. Zum anderen kommen aber auch Bindemittel in Frage, die nicht wasser verdünnbar bzw. wasser dispergierbar sind.

Als Bindemittel für die Komponente B kommen in organischen Lösemitteln lösliche Harze in Frage, wie sie beispielsweise beschrieben sind in EP-B-158 161, DE-OS 35 34 858, DE-OS 35 34 874, DE-OS 36 09 519, WO 89/2452, DE-OS 38 23 005, DE-OS 39 18 669 sowie den noch nicht veröffentlichten deutschen Anmeldungen P 41 19 857 und P 41 33 420.

So können als Bindemittel für die Komponente B neben linearen OH-Polyacrylaten auch die in der EP-B-158 161 beschriebenen Hydroxylgruppen enthaltenden

- 5 Polyacrylatharze eingesetzt werden, die erhalten werden durch Copolymerisation von hydroxylgruppenhaltigen Alkylestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, weiteren Monomeren sowie 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengesamtgewicht, Monomeren mit mindestens  
10 zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen. Die beschriebenen vorvernetzten Polyacrylate werden mit Melamin-Formaldehydharzen oder Polyisocyanaten als Härtemittel vernetzt.

15

- Geeignete Bindemittel für die Komponente B sind des weiteren die aus der DE-OS 35 34 858 bekannten Carboxylgruppen enthaltenden Polyacrylate, die mit Polyepoxiden vernetzt werden können. Die  
20 Carboxylgruppen enthaltenden, in organischen Lösemitteln löslichen Polyacrylate sind herstellbar durch Copolymerisation von Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren  
25 sowie weiteren Monomeren.

- Vorzugsweise als Bindemittel der Komponente B eingesetzt werden die aus der WO 89/2452 bekannten Hydroxyl-, Carboxyl- und tertiäre Aminogruppen  
30 enthaltenden Acrylatharze, die mit Polyisocyanaten ausgehärtet werden können. Die Acrylatharze sind herstellbar durch Umsetzung einer hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzvorstufe mit Verbindungen, die neben freien Isocyanatgruppen  
35 mindestens eine tertiäre Aminogruppe enthalten.

Beispiele für geeignete organische Lösemittel der Komponente B sind die bereits bei der Beschreibung der Komponente A aufgeführten Lösemittel. Dabei ist darauf zu achten, das bei NCO-Vernetzungsmitteln (Komponente C) die Komponente B wasserfrei ist und keine Lösemittel enthält, die gegenüber NCO-Gruppen reaktiv sind. Bei Verwendung beispielsweise COOH-Gruppen enthaltender Bindemittel in der Komponente B, die mit Epoxidharz-Vernetzungsmitteln (Komponente C) ausgehärtet werden können, kann die Komponente B bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten.

Beispiele für geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind ebenfalls die bei der Beschreibung der Komponente A genannten Additive. Als Katalysatoren kommen beispielsweise tertiäre Amine oder organische Zinnverbindungen in Frage. Die Einsatzmenge dieser Additive beträgt üblicherweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B.

Als Komponente D des erfindungsgemäßen Mischsystems (Einstellverdünnung) werden organische Lösemittel, ggf. geringe Anteile Wasser sowie ggf. Additive und ggf. Katalysatoren verwendet. Die Komponente D dient unter anderem zur Einstellung der gewünschten Viskosität. Die Einstellverdünnung sollte wasserfrei sein bei Verwendung von Di- und Polyisocyanaten als Vernetzungsmittel der Komponente C. Andernfalls ist es möglich, daß die Einstellverdünnung D geringe Anteile Wasser enthält.

Das erfindungsgemäße Mischsystem zur Herstellung lösemittelhaltiger Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung besteht aus verschiedenen pigmenthaltigen Basisfarben (Komponente A), mindestens einer lösemittelhaltigen, bindemittelhaltigen

Komponente B, ggf. aus der Komponente C und aus der Einstellverdünnung D. Je nach gewünschtem Farbton des Überzugsmittels werden dann zur Herstellung des Überzugsmittels eine oder mehrere Basisfarben des

5 Mischsystems mit mindestens einer Komponente B sowie ggf. der Komponente C und der Komponente D direkt vor der Applikation des Überzugsmittels gemischt. Typische Mischsysteme bestehen aus 15 bis 60, bevorzugt 20 bis 40, verschiedenen Basisfarben und aus 1 bis 5,

10 bevorzugt 1 bis 3, verschiedenen Komponenten B. Bezüglich der Beschreibung üblicher Mischmaschinen für die Bevorratung und Lagerung der Basisfarben und Mischungen wird nur auf die Literatur verwiesen, wie z. B. das Glasurit-Handbuch, 11. Auflage, Kurt R.,

15 Vincentz-Verlag, Hannover 1984, Seiten 544 bis 547.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mischsysteme werden erhalten, wenn als Komponente A Basisfaben eingesetzt werden, die

20

Aa) 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Effektpigments und/oder mindestens eines farbgebenden Pigments,

25 Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines

wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und

Ac) mindestens ein organisches Lösemittel enthalten,

30

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Außerdem können die Basisfarben noch 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthal-

35

ten. Besonders bevorzugt wird das Mischsystem aus Basisfarben, die nur Effektpigmente enthalten und Basisfarben, die nur farbgebende Pigmente enthalten, aufgebaut.

5

Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis von Effektpigmenten enthalten

10

Aa) 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Effektpigments,

Ab) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und

15 Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

20 Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis anorganischer farbgebender Pigmente enthalten

Aa) 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines anorganischen farbgebenden Pigments,

25 Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und

30 Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

35 Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis organischer farbgebender Pigmente enthalten

Aa) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines organischen

farbgebenden Pigments,

Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines  
wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren  
5 Bindemittels und

Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die  
Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac  
jeweils 100 Gew.-% beträgt.

10

Selbstverständlich können auch Basisfarben als  
Komponente A eingesetzt werden, die eine Kombination  
aus mindestens einem organischen farbgebenden und  
mindestens einem anorganischen farbgebenden Pigment  
15 enthalten.

Die verschiedenen Basisfarben A werden zur Herstellung  
der wäßrigen Überzugsmittel in einem solchen Verhältnis  
gemischt, daß der gewünschte Farbton resultiert. Das  
20 Mischungsverhältnis der Komponente A mit der oder den  
verschiedenen Komponenten B wird durch die Forderung  
bestimmt, daß das resultierende Überzugsmittel  
unabhängig vom Farbton die gewünschte Viskosität, den  
gewünschten Festkörpergehalt und den gewünschten Gehalt  
25 an organischen Lösemitteln usw. aufweist.

Der Festkörpergehalt (Menge an eingesetztem festen  
Bindemittel plus Menge an eingesetztem Pigment) sowie  
der Gehalt an organischem Lösemittel u.ä. variiert mit  
30 dem Verwendungszweck der Überzugsmittel.

Im Bereich der Autoreparaturlacke liegt der  
Festkörpergehalt für Metalliclacke bevorzugt bei 7 bis  
25 Gew.-% und für unifarbige Lacke bevorzugt bei 10 bis  
45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der  
35 Überzugsmittel.

- Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mischsystems ist ein Mischsystem, bei dem alle Basisfarben das gleiche bzw. im Falle einer Bindemittelmischung die gleichen Bindemittel enthalten.
- 5 Besonders bevorzugt weisen alle Basisfarben des Mischsystems das gleiche Verhältnis der Menge an eingesetztem festem Bindemittel (d.h. ohne Lösemittel) zu der Menge an eingesetztem organischen Lösemittel auf.
- 10 Dies gewährleistet, daß - unabhängig vom gewünschten Farbton und somit unabhängig vom Mischungsverhältnis der verschiedenen Basisfarben - die resultierende Mischung der verschiedenen Basisfarben stets das gleiche Bindemittel:Lösemittel-Verhältnis hat und damit
- 15 unabhängig vom Farbton ein etwa gleichbleibendes Abdunstverhalten (Trocknung) sowie eine ähnliche Rheologie zeigt.
- Der Einsatz von verschiedenen Basisfarben mit jeweils identischem Bindemittel:Lösungsmittel-Verhältnis weist
- 20 den praktischen Vorteil auf, daß unabhängig vom jeweils gewünschten Farbton konstante Filmeigenschaften erzielt werden.
- Wird in den Basisfarben jeweils eine Mischung
- 25 verschiedener Bindemittel eingesetzt, so sollte auch das Mischungsverhältnis der verschiedenen Bindemittel untereinander in den einzelnen Basisfarben bevorzugt jeweils konstant sein, um so nach Mischung mit der Komponente B wiederum konstante Mischungsverhältnisse
- 30 hinsichtlich der Bindemittel unabhängig vom Farbton zu erzielen. Die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten Überzugsmittel können auf die verschiedensten Substrate, wie z. B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden. Sollen die
- 35 unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten Überzugsmittel auf Kunststoff aufgebracht

werden, so ist es bevorzugt, daß sowohl die Basisfarben A als auch die Komponente B kein Aminoplastharz enthalten. Insbesondere werden in diesem Fall Basisfarben A, die als Bindemittel wasserverdünnbare  
5 Polyurethanharze und kein Aminoplastharz enthalten, eingesetzt.

Die mittels des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten Überzugsmittel eignen sich beispielsweise  
10 auch für die Serienlackierung von Automobilen. Insbesondere eignen sich die mittels des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten Überzugsmittel für die Reparaturlackierung von Schadstellen, insbesondere für die  
15 Autoreparaturlackierung. Die Überzugsmittel werden in diesem Fall direkt nach ihrer Herstellung durch Mischen der Komponenten A, B, ggf. C und D auf die entsprechend vorbereitete Schadstelle (z. B. durch Spachteln und Füllern) mittels üblicher Methoden, insbesondere  
20 Spritzen, aufgebracht. Bevorzugt werden die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten Überzugsmittel zur Erzeugung einer Basisschicht einer Zweischichtlackierung sowie zur Erzeugung einer pigmentierten einschichtigen  
25 Decklackschicht eingesetzt.

Im Falle der Herstellung der Basisschicht eines Zweischichtdecklacksystems wird nach Antrocknung der so hergestellten Basisschicht bei Raumtemperatur oder  
30 durch forcierte Trocknung (z.B. 10 min. bei 60°C, 80 °C oder IR-Trocknung) eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht. Als Decklack geeignet sind sowohl organisch gelöste als auch wäßrige 1- oder 2-Komponenten-Klarlacke sowie  
35 Pulverklarlacke. Häufig eingesetzt werden 2-Komponenten-Klarlacke auf Basis ei-nes

- hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisates und eines Polyisocyanates. Derartige Klarlacke sind beispielsweise in den Patentanmeldungen DE 34 12 534, DE 36 09 519, DE 37 31 652 und DE 38 23 005
- 5 beschrieben. Geeignete 1-Komponenten-Klarlacke, beispielsweise auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Bindemittels und eines Aminoharzhärterers sind ebenfalls bekannt und beispielsweise im Kittel, Lehrbuch der
- 10 Lacke und Beschichtungen, Band IV; Verlag W.A. Colomb beschrieben. Selbstverständlich sind aber auch alle anderen, hier nicht explizit genannten Klarlacke geeignet.
- 15 Nach einer ggf. erforderlichen Ablüftzeit von etwa 5 Minuten wird dann die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht getrocknet. Bei Verwendung von 2-Komponenten-Klarlacken erfolgt die Trocknung i.a. bei
- 20 Temperaturen von unter 100 °C, bevorzugt von unter 80 °C. Die Trockenfilmschichtdicken der Basisschicht liegen i. a. zwischen 5 und 25  $\mu\text{m}$ , die der Deckschicht i.a. zwischen 30 und 70  $\mu\text{m}$ .
- Bei Verwendung von 1-Komponenten-Klarlacken wird die
- 25 Basisschicht zusammen mit der Deckschicht bei erhöhten Temperaturen, z.B. ca. 120°C, getrocknet. Die Trockenfilmschichtdicken der Deckschicht liegen hier i.a. zwischen 30 und 50  $\mu\text{m}$ .
- 30 Wird das Mischsystem eingesetzt zur Herstellung einer einschichtigen Unidecklackbeschichtung, wird das erzeugte Überzugsmittel mit einer Trockenfilmstärke von üblicherweise 40 bis 100  $\mu\text{m}$  auf das Substrat
- 35 aufgebracht, und es wird nach kurzer Ablüftzeit bei Temperaturen von Raumtemperatur bis höchstens 100°C, bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 80°C,

getrocknet.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozente stellen dabei Gewichtsangaben dar, falls nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Herstellung einer Aluminium enthaltenden Pigmentpaste

10 A1:

27 Teile einer gemäß DE-OS 3 636 183 chromatierten Aluminiumbronze (Aluminiumgehalt 65 %, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15  $\mu$ m) werden in 27 Teilen Butylglykol durch 15 minütiges Rühren homogen verteilt und anschließend in eine Mischung aus 10 Teilen Butylglykol und 36 Teilen eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75 %ig in iso-Butanol) unter Rühren einfließen lassen. Diese Mischung wird weitere 30 Minuten mit einem Schnellrührer bei 1000 U/min gerührt.

Herstellung einer blaupigmentierten Pigmentpaste A2:

25

10 Teile Paliogenblau, 45 Teile eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75 %ig in iso-Butanol) und 45 Teile Butylglykol werden unter Rühren vermischt und mit einer Sandmühle dispergiert.

30

Herstellung einer blaupigmentierten Pigmentpaste A3:

35 7 Teile Paliogenblau, 57 der 41 %igen, neutralisierten Polyurethanharzlösung 1, 15 Teile Butylglykol und 21

Teile eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75 %ig in iso-Butanol) werden unter Rühren vermischt und mit einer Sandmühle dispergiert.

5

Herstellung des Auflackgemisches B1:

Aus 30,0 Teilen einer Wachsfällung, 15,0 Teilen eines handelsüblichen hydroxylgruppenhaltigen Polyesters auf  
10 der Basis von Phthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Neopentylglykol und Trimethylpropan (OH-Zahl: 150 mg KOH/g; Säurezahl: 13 mg KOH/g; zahlenmittleres Durchschnittsmolekulargewicht zwischen 1000 und 4000),  
40,0 Teilen einer Celluloseacetobutyralösung, 3,0 Teilen  
15 des Melaminharzes Cymel 325<sup>®</sup> (American Cyanamid) und 0,02 Teilen des Additivs Baysilone OL 17 (Bayer AG) sowie 11,98 Teilen Butylacetat 98 wird ein Auflackgemisch hergestellt.

20 Herstellung des Einstellzusatzes D1:

Der Einstellzusatz 1 wird erhalten durch Mischen von 60 Teilen Butylacetat 98, 25 Teilen 1-Methoxipropylacetat-2 und 15 Teilen Xylol.

25

Herstellung des Einstellzusatzes D2:

Der Einstellzusatz 2 wird erhalten durch Mischen von 60  
30 Teilen Butylacetat 98, 38 Teilen 1-Methoxipropylacetat-2 und 2 Teilen Diazabicyclooktan.

Als Bindemittel für die Komponente B werden das Handelsprodukt Macrynal SM 510 (54 % Festkörper) der  
35 Fa. Hoechst AG (= Acrylatharzlösung B2) sowie das im folgenden beschriebene Acrylatharz B3 verwendet.

Herstellung des Acrylatcopolymerisats B3:

Vorlage:

5

13 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni<sup>®</sup> AK5)  
552,2 Teile Butylacetat  
552,2 Teile Xylol

10 Monomerenzulauf A:

130 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat  
130 Teile Ethylhexylacrylat  
195 Teile Hydroxibutylacrylat  
15 312 Teile n-Butylacrylat

Monomerenzulauf B:

208 Teile Hexandioldimethacrylat  
20 195 Teile Hydroxiethylmethacrylat  
130 Teile Styrol  
6,5 Teile Mercaptoethanol  
0,7 Teile Triisodecylphosphit

25 Initiatorzulauf:

65 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)  
130 Teile Butylacetat  
130 Teile Xylol

30

Viskosität (original): &gt;40 dPa s (23°C)

Säurezahl (wäbrig/alkoholisch): 67,5/71,1 mgKOH/g

Herstellung des Polyesterharzes B4:

35

In einem 4-Liter-Polykondensationskessel mit Rührer,

dampfbeheizter Kolonne und Wasserabscheider werden 488 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid, 515 Teile 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 752 Teile Trimethylolpropan, 72,5 Teile Neopentylglykol, 82,8 5 Teile Methyldiethanolamin, 200 Teile Isononansäure, 77 Teile Benzoesäure, 88 Teile Xylol und 1,14 Teile Triisodecylphosphit gegeben und langsam aufgeheizt. Es wird bei einer Temperatur von max. 190°C bis zu einer Säurezahl von 20 mgKOH/g und einer Viskosität von 2,0 10 dPas (50 %ig in Butylglykol) kondensiert, anschließend wird gekühlt und bei 130°C mit 886 Teilen Xylol angelöst. Nach weiterem Kühlen auf 50°C werden nun zu dieser Lösung 321,3 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1,12 Teile Triisodecylphosphit gegeben. Die 15 Addition des Anhydrides erfolgt bei max. 50°C, bis eine Säurezahl von 68 mgKOH und eine Viskosität von 2,4 dPas (50 %ig in Butylglykol) erreicht ist. Danach wird mit 377 Teilen Xylol und 147 Teilen sek. Butanol angelöst.

20 Der so erhaltene Polyester hat einen Festkörper von 61,5 %, eine Säurezahl von 68 mgKOH/g und eine Viskosität von 13,5 dPas (original).

#### Herstellung der Härterlösung C1:

25 63,8 Teile eines handelsüblichen, aliphatischen Epoxidharzes mit einem Molgewicht von ca. 1200 und einem Epoxidäquivalentgewicht von ca. 250 - 550 auf der Basis eines zweikernigen Melaminharzes, umgesetzt mit 30 Acrylamid und anschließender Epoxidierung der Acryl-Doppelbindungen (Handelsprodukt Monsanto LSE 4114 der Firma Monsanto) und 36,2 Teile Methoxipropanol werden gemischt.

35 Beispiele 1 bis 3:

- Aus den Basisfarben A1, A2 und A3, dem Auflackgemisch B1 und der Einstellverdünnung D1 werden drei Überzugszusammensetzungen hergestellt. Die Überzugszusammensetzungen werden zur Herstellung der
- 5 Basisschicht eines Zweischichtdecklacksystems auf das Substrat aufgebracht und nach einer Ablüftzeit von 5 Minuten mit einem 2-Komponenten-Klarlack (Handelsprodukt AF 23-0185); 2 : 1 Vol.-% mit SC 29-0173 der Fa. Glasurit GmbH) überspritzt.
- 10 Anschließend wird 30 Minuten bei 60° getrocknet. Die Zusammensetzung der Basislacke sowie die Eigenschaften der resultierenden Beschichtung sind in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt:

35 30 25 20 15 10 5 1

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Basisfarbe A1	20 Teile	-	10 Teile
A2	-	20 Teile	10 Teile
Auflackgemisch B1	80 Teile	80 Teile	80 Teile
Einstellverdünnung D1	25 Teile	25 Teile	25 Teile
Viskosität (21°C; DIN 4 Auslaufbecher [sec])	21	23	24
Trockenfilmstärke	22 / $\mu$ m	23 / $\mu$ m	22 / $\mu$ m
Klarlack AF 23-0185 2 : 1 Vol.-% mit SC 29-0173			
Trockenfilmstärke	70 / $\mu$ m	70 / $\mu$ m	70 / $\mu$ m
Trocknung	30 min./60°C	30 min/60°C	30 min/60°C
Abklebtest Basislack 1)	m.	m.	m.
10 Runden Volvo-Crack-Test 2	m3g1	m3g1	m3g1
Verträglichkeit (Aufguß auf Glasplatte)	i.o.	i.o.	i.o.

Beispiele 4 und 5:

Aus den Pigmentpasten A2 und A3, den  
Acrylatharzlösungen B2 und B3 sowie der  
5 Polyesterharzlösung B4, dem Isocyanathärter SC 29-0173  
(Fa. Glasurit GmbH) bzw. der Härterlösung C1 und den  
Einstellverdünnungen D1 und D2 werden - wie in Tabelle  
2 angegeben - Unieinschichtdecklacke hergestellt. Die  
Zusammensetzung der Lacke und die Eigenschaften der  
10 resultierenden Beschichtungen sind in der nachfolgenden  
Tabelle 2 dargestellt:

35  
30  
25  
20  
15  
10  
5  
1

Tabelle 2

	<u>Beispiel 4</u>	<u>Beispiel 5</u>
Pigmentpaste A2	25 Teile	25 Teile
A3		
Acrylatharzlösung B2	65 Teile	-
Mischung Acrylatharzlösung B3 und Polyesterharzlösung B4 <sup>3)</sup>	-	75 Teile
Silikonöl Baysilone OL17 (Bayer AG)	0,05 Teile	-
<u>Mischungsverhältnis</u>		
Isocyanathärter SC 29-0173	100 Vol.-% A2	100 Vol.-% A3
Epoxidharzhärterlösung C1	50 Vol.-%	-
Einstellverdünnung D1	-	50 Vol.-%
Einstellverdünnung D2	15 Vol.-%	-
Viskosität (21°C; DIN 4 Ausbecher [sec.])	21	30 Vol.-% 23



## 1) Abklebtest:

5 Nach 24 h Lagerung der Tafeln bei Raumtemperatur wird ein Streifen Tesakrep 4330 locker auf die Testtafel aufgeklebt und anschließend durch zweimaliges Überrollen mit einem Metallzylinder (ca. 7 cm lang, ca. 6 cm breit, Gewicht ca. 1,5 kg) angedrückt. Nach 1 Stunde wird das Band entfernt und nach Stärke der Markierung beurteilt.

10

## Beurteilung:

	in Ordnung	i.O.,
	leicht markiert:	l. m.,
15	markiert:	m.
	stark markiert:	st. m.

2) 10 Runden-Volvo-Crack-Test: Die Testbleche werden 10 Belastungsrunden ausgesetzt, wobei eine Runde sich folgendermaßen zusammensetzt: 4 h Lagerung bei 50°C, anschließend 2 h Lagerung bei 35°C und 100 % rel. Luftfeuchte, anschließend 2 h Lagerung bei 35°C, 100 % rel. Luftfeuchte und 2 l SO<sub>2</sub> auf 300 l Luft und schließlich 16 h Lagerung bei 25 -30°C. Danach wird der Blasengrad nach DIN 53 209 beurteilt.

3) 53 Teile der Acrylatcopolymerisatlösung B3, 27 Teile der Polyesterharzlösung B4 und 18 Teile Methoxipropanol werden mit einem Dissolver 30 verrührt.

4) Drying recorder: Die Prüfung erfolgt mit einem 35 Gerät des Typs B.K. Drying Recorder Hersteller: The Mickle Laboratory Engineering Co. Ltd.

Gomshall, GB nach der folgenden Vorschrift. Vor der Lackierung der Stahlbleche mit dem Decklack werden 25 mm breite und 30 cm lange Glasstreifen in Längsrichtung auf die jeweilige Prüftafel geklebt. Die Prüftafeln mitsamt Glasstreifen werden dann mit dem Decklack beschichtet. Die Glasstreifen werden entfernt und in einer speziellen Prüfvorrichtung (Drying recorder) eingespannt. Mit Hilfe des Drying recorders wird nun eine Nadel mit einem Durchmesser von 1 mm innerhalb von 6 Stunden über den Lack gezogen. Dabei erscheinen, bedingt durch die Trocknung des Lackes, drei unterschiedliche Kratzspuren, Phasen genannt. In der ersten Phase dringt die Nadel bis zum Glas durch, der Lack fließt noch zusammen. In der zweiten Phase ist eine deutliche Kratzspur zu erkennen, der Lack fließt nicht mehr zusammen. In der dritten Phase dringt die Nadel nur sehr leicht in die Lackoberfläche ein und hinterläßt nur eine kaum sichtbare Spur. Als Phasenwechsel wird die Mitte des Übergangs zwischen zwei eindeutig definierbaren Phasen angegeben.

**Patentansprüche:**

1. Mischsystem zur Herstellung von lösemittelhaltigen Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischsystem
- 5
- A) verschiedene Basisfarben A, die weniger als 5 Gew.-% Wasser, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdünnbares oder wasserdispergierbares Bindemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten,
- 10
- B) mindestens eine lösemittelhaltige, bindemittelhaltige, pigmentfreie Komponente B, die bis zu 5 Gew.-% Wasser enthalten kann und gegebenenfalls
- 15
- C) eine mindestens ein Vernetzungsmittel enthaltende Komponente C und
- D) eine organisches Lösemittel, ggf. Wasser sowie ggf. Additive und Katalysatoren enthaltende Komponente D
- 20
- 25
- enthält.
2. Mischsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B für physikalisch trocknende Überzugsmittel mindestens ein rheologiesteuernendes Additiv sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe und für chemisch härtbare Überzugsmittel mindestens ein Bindemittel, welches mit mindestens einem Härtungsmittel der Komponente C) ausgehärtet
- 30
- 35

werden kann, sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.

3. 5 Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisfarben A als Bindemittel mindestens ein Polyurethanharz und/oder Polyesterharz und/oder Aminoplastharz und/oder Polyacrylatharz enthalten und/oder daß die Komponente B als Bindemittel mindestens ein 10 Polyurethanharz und/oder Aminoplastharz und/oder Polyacrylatharz enthält.
4. 15 Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel der Komponente B ein carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisatharz verwendet wird, welches 20 erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats eingesetzten Monomeren, eines oder 25 mehrerer Polysiloxanmakromonomerer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül, ggf. zusammen mit carboxylgruppenhaltigen Polyestern, und als Komponente C ein Epoxidharz mit im Mittel 30 mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül verwendet wird.
5. 30 Mischsystem nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel der Komponente B ein hydroxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat und als Komponente C ein Di- und/oder 35 Polyisocyanatvernetzungsmittel verwendet wird.
6. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen  
Basisfarben A jeweils

5 Aa) 0,5 bis 70 Gew.- % mindestens eines farb-  
und/oder effektgebenden Pigments,

10 Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines  
wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren  
Bindemittels und

15 Ac) mindestens ein organisches Lösemittel sowie  
ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe

enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der  
Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

7. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Mischsystem

20 A1) mindestens eine Effektpigmente enthaltende  
Basisfarbe,

A2) mindestens eine anorganische Farbpigmente  
enthaltende Basisfarbe und/oder

25 A3) mindestens eine organische Farbpigmente  
enthaltende Basisfarbe  
enthält.

8. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen  
30 Basisfarben A das gleiche Bindemittel oder bei  
Bindemittelmischungen die gleichen Bindemittel im  
gleichen Mischungsverhältnis zueinander enthalten.

9. Verfahren zur Herstellung von physikalisch  
35 trocknenden Überzugsmitteln mit genau festgelegter  
Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben eines

- Mischsystems getrennt hergestellt und gelagert werden und erst kurz vor der Applikation des Überzugsmittels gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mischsystem nach einem der
- 5 Ansprüche 1 bis 3 und 6 bis 8 eingesetzt wird und die lösemittelhaltigen Überzugsmittel durch Mischen mindestens einer Basisfarbe A, mindestens einer Komponente B des Mischsystems sowie der Komponente D hergestellt werden.
- 10
10. Verfahren zur Herstellung chemisch härtbarer Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben eines Mischsystems getrennt hergestellt und gelagert werden und erst
- 15 kurz vor der Applikation des Überzugsmittels gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8 eingesetzt wird und die Überzugsmittel durch Mischen mindestens einer Basisfarbe A, mindestens
- 20 einer Komponente B des Mischsystems, der das Vernetzungsmittel enthaltenden Komponente C und der Einstellverdünnung D hergestellt werden.
11. Verwendung des Mischsystems nach einem der
- 25 Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Basislacken einer Zweischichtdecklackierung oder zur Herstellung einer pigmentierten Einschichtdecklackierung für die Beschichtung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteilen.
- 30
12. Verwendung des Mischsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Überzugsmitteln für die Reparaturlackierung.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Intern. Appl. Application No

PCT/EP 93/02615

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 5 C09D7/14 C09D17/00

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 5 C09D

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 052 224 (BASF) 26 May 1982 see claims 1,6 see page 6, line 26 - line 34 see page 7, line 4 - line 8 see page 8, line 1 - line 32 ---	1-3,7,11
X	FR,A,1 178 404 (W.B. JAMIESON) 11 May 1959 see page 1, right column, paragraph 3 see page 2, left column, paragraph 2 -paragraph 4 see examples 1,5 ---	1
A	EP,A,0 121 308 (I.C.I.) 10 October 1984 see claims 1,6,8,9 see page 4, line 17 - page 5, line 18 see page 8, line 13 - page 9, line 28 --- -/--	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 December 1993

Date of mailing of the international search report

18. 01. 94

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02615

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 311 209 (VAN WIJHE BEHEER) 12 April 1989 see claims 1,5 see page 3, line 22 - line 27 see page 4, line 1 - line 3 -----	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02615

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0052224	26-05-82	DE-A- 3043601 AT-T- 8653 JP-A- 57111365 US-A- 4410657	08-07-82 15-08-84 10-07-82 18-10-83
FR-A-1178404		NONE	
EP-A-0121308	10-10-84	AU-B- 566249 AU-A- 2502184 CA-A- 1224303 GB-A, B 2135690 JP-A- 59166565 JP-A- 2153980	15-10-87 05-09-85 21-07-87 05-09-84 19-09-84 13-06-90
EP-A-0311209	12-04-89	NL-A- 8702374	01-05-89

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 93/02615

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 5 C09D7/14 C09D17/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 5 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)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 052 224 (BASF) 26. Mai 1982 siehe Ansprüche 1,6 siehe Seite 6, Zeile 26 - Zeile 34 siehe Seite 7, Zeile 4 - Zeile 8 siehe Seite 8, Zeile 1 - Zeile 32 ---	1-3,7,11
X	FR,A,1 178 404 (W.B. JAMIESON) 11. Mai 1959 siehe Seite 1, rechte Spalte, Absatz 3 siehe Seite 2, linke Spalte, Absatz 2 -Absatz 4 siehe Beispiele 1,5 --- ---	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

30. Dezember 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18. 01. 94

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Puymbroeck, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 121 308 (I.C.I.) 10. Oktober 1984 siehe Ansprüche 1,6,8,9 siehe Seite 4, Zeile 17 - Seite 5, Zeile 18 siehe Seite 8, Zeile 13 - Seite 9, Zeile 28 ---	1
A	EP,A,0 311 209 (VAN WIJHE BEHEER) 12. April 1989 siehe Ansprüche 1,5 siehe Seite 3, Zeile 22 - Zeile 27 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 3 -----	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02615

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0052224	26-05-82	DE-A- 3043601 AT-T- 8653 JP-A- 57111365 US-A- 4410657	08-07-82 15-08-84 10-07-82 18-10-83
FR-A-1178404		KEINE	
EP-A-0121308	10-10-84	AU-B- 566249 AU-A- 2502184 CA-A- 1224303 GB-A, B 2135690 JP-A- 59166565 JP-A- 2153980	15-10-87 05-09-85 21-07-87 05-09-84 19-09-84 13-06-90
EP-A-0311209	12-04-89	NL-A- 8702374	01-05-89