



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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>3</sup>: C09D 5/40, 3/00; C08L 63/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 82/00155 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Januar 1982 (21.01.82)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP81/00082 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juni 1981 (25.06.81) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 30 24 158.8 (32) Prioritätsdatum: 27. Juni 1980 (27.06.80) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder: JOHANNES, Gerhard; Breslauer Straße 6, D- 6204 Taunusstein (DE). SHROFF, Fali; Dotzheimer Straße 49, D-6200 Wiesbaden (DE). DULLIS, Ger- hard; Rembrandtstraße 17, D-6204 Taunusstein (DE). STEIDL, Dieter; Ulmenstraße 8, D-6238 Hofheim am Taunus (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, RO, SU.  Veröffentlicht <i>Mit dem internationalen Recherchenbericht</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF THERMOHARDENING LACS, WHICH MAY BE DILUTED WITH WATER, FOR COATING METAL SUBSTRATES AND UTILIZATION THEREOF AS A COVERING MEANS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WÄRMEHÄRTENDER, MIT WASSER VERDÜNNBARER LACKE FÜR DIE BESCHICHTUNG METALLISCHER SUBSTRATE UND DEREN VERWENDUNG ALS ÜBERZUGMITTEL (57) Abstract The lacs are appropriate for the cataphoretic deposit of a coating on electrically conducting substrates used as cathodes. They are prepared with 5 - 35 % by weight at least of an epoxy resin, 2 - 20 % by weight at least of a ketonic and/or hydrocarbonated resin, 15 - 60 % by weight at least of a cationic synthetic resin with functional groups, present with a concentration of 10 - 70 % as a dispersion or solution, 5 - 30 % by weight at least of an organic cross-linking agent, solid at room temperature and 0 to 70 % by weight of pigments and/or additives. All these compounds are mixed in a ground aggregate state, in one or a plurality of steps, one step at least occurring in a wet medium, so as to form an homogeneous lac which has a particle size of less than 100, preferably less than 15 µm. The mixture is then brought with water at a solid particle content required by a substrate which is preferably comprise between 1 and 30 % by weight. The method allows to obtain a good homogeneity of the particles and thereby a uniform thickness of the coating layer exhibiting a particularly high resilience resistance. (57) Zusammenfassung Es wird ein Verfahren zur Herstellung wärmehärtender, mit Wasser verdünnbarer Lacke beschrieben, die für die kataphoretische Abscheidung eines Überzuges auf elektrisch leitfähigen Substraten, die als Kathode dienen, geeignet sind. Hierbei werden 5 - 35 Gew.-% mindestens eines Epoxydharzes, 2 - 20 Gew.-% mindestens eines Keton- und/oder Kohlenwasserstoffharzes, 15 - 60 Gew.-% mindestens eines kationischen Kunstharzes mit funktionellen Gruppen, vorliegend als 10 - 50 Gew.-%ige Dispersion oder Lösung, 5 - 30 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur festen organischen Vernetzers und 0 - 70 Gew.-% Pigmente und/oder Hilfstoffe gemeinsam in einer oder mehreren Stufen in Mahlaggregaten, wobei mindestens eine Stufe in Naßverfahren durchgeführt wird, zu einem homogenen Lack verarbeitet. Dieser besitzt eine Teilchengröße von weniger als 100, vorzugsweise weniger als 15 µm. Der Ansatz wird dann mit Wasser auf den für den Auftrag erforderlichen Festkörpergehalt eingestellt, der vorzugsweise 1 - 30 Gew.-% beträgt. Das Verfahren führt zu einer großen Homogenität der Teilchen und damit zu einer gleichmäßigen Schichtdicke des Überzuges, der besonders hohe Schlagzähigkeitswerte aufweist.</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	KP	Demokratische Volksrepublik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BR	Brasilien	LU	Luxemburg
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MC	Monaco
CG	Kongo	MG	Madagaskar
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumania
FI	Finnland	SE	Schweden
FR	Frankreich	SN	Senegal
GA	Gabun	SU	Soviet Union
GB	Vereinigtes Königreich	TD	Tschad
HU	Ungarn	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Verfahren zur Herstellung wärmehärtender, mit Wasser verdünnbarer Lacke für die Beschichtung metallischer Substrate und deren Verwendung als Überzugsmittel

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lacken für die Beschichtung von Gegenständen oder Werkstücken durch Einsatz elektrolytischer Abscheidungsverfahren.

5 Aus der DE-OS 22 48 836 ist bekannt, Lacke für das elektrolytische Abscheidungsverfahren durch folgende Maßnahmen herzustellen, die eng mit der Pulverlackherstellung verbunden sind:

- 10 1. Vermischen der festen Komponenten des Pulverlackes;  
2. Extrusion des Gemisches;  
3. Kühlung des Extrudates;  
4. Mahlung des Extrudates zu einem Pulverlack auf maximale  
15 Korngrößen von 100  $\mu$ m;  
5. Eintragung des gemahlten Pulverlackes in ein kationisches Bindemittel;  
6. Einstellung des Lackes mit Wasser auf den gewünschten Feststoffgehalt für den elektrolytischen Auftrag.

20 Die so hergestellten Lacke bestehen aus einem als Bindemittel dienenden kationischen Harz und einem pulverförmigen nicht-ionogenen Harz, die in getrennten Operationen hergestellt werden, sowie weiteren Zusätzen, und die gemeinsam  
25 vor der Anwendung zu dem Anstrichmittel verarbeitet werden. Mit diesen Lacken lassen sich Schichten mit einer Dicke von mehr als 30  $\mu$ m erhalten.

Bei dem bekannten Verfahren wird stets erst ein Pulverlack  
30 erzeugt, der bei der Herstellung im Extruder im allgemeinen Temperaturen von 100 bis 130°C durchläuft; und zwar für eine Dauer, die von den Extrusionsparametern Temperatur, Verweilzeit und Friktion abhängig ist. Bei dieser Temperatur tritt im allgemeinen eine Vorreaktion ein, die eine Erhöhung

- 2 -

der Schmelzviskosität und damit schlechtes Verlaufen und ungenügende Substratbenetzung verursacht und sich so bei der späteren Verarbeitung auf die Filmbildung aus den Lacken nachteilig auswirkt. Außerdem ist eine Einbuße an mechanischen Festigkeiten der Lackschichten bei der schlagartigen Verformung bzw. bei der Dehnbarkeit zu beobachten. Auch die Beständigkeit gegen korrosive Einflüsse wird beeinträchtigt. Die Nachteile bei der Filmbildung wirken sich auch unvorteilhaft bei der weiteren Bearbeitung der nach dem elektrolytischen Auftrag und der chemischen Vernetzung erhaltenen Überzüge aus, z.B. wenn man die Welligkeit der Oberfläche durch Schleifen reduzieren will. Die Schleifarbeit ist naturgemäß um so größer, je welliger die Oberfläche ist, d.h. je schlechter der Lack verlaufen ist. Das Schleifen ist jedoch erforderlich, um den nachfolgend aufgetragenen Lackschichten mit dekorativer Funktion ein möglichst einwandfreies optisches Aussehen zu verleihen.

Der vorgenannte Arbeitablauf Auftrag - Vernetzung - Schleifen - Überlackierung wird bei der Fahrzeuglackierung, vor allem bei der Lackierung von Personenkraftwagen angewendet.

Mit den aus der DE-OS 22 48 836 bekannten Lacken werden jedoch Überzugsfilme erhalten, die wegen der bereits beschriebenen Nachteile für eine breite Anwendung in der Praxis nicht in Betracht kommen, obwohl die Nachfrage erheblich ist.

Demgegenüber sieht die Erfindung die Herstellung von Lacken vor, die die genannten Nachteile nicht aufweisen, verbesserte Eigenschaften haben und außerdem einfacher herzustellen sind.

Ein Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die bei der Dosierung und bei einer langen Mahlzeit auftretenden Gefahr einer Staubexplosion verhindert wird. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren geschieht die Zerkleinerung der Lackkomponenten in Mahlaggregaten. Zwar ist eine Zerkleinerung fester



- 3 -

Substanzen in Mahlaggregaten seit langem bekannt. Im vorliegenden Falle jedoch wird bei Einsatz der speziellen Komponenten eine Vorreaktion ausgeschlossen, weil ein Aufschmelzen der Reaktionskomponenten, wie es beispielsweise im Extruderverfahren, das eine Vorreaktion begünstigt, vorgesehen ist, umgangen wird. Ferner ist ein wesentlich geringerer Aufwand für die Reinigung der verwendeten Apparaturen erforderlich, da keine Vorreaktion stattfindet, die zuweilen zu einem Ansetzen oder Anbacken an die Wandungen der Verarbeitungsgeräte führt. Schließlich wird eine größere Homogenität der erhaltenen Teilchen erzielt, die bei dem Auftrag auf das zu beschichtende Teil eine gleichmäßige Schichtdicke und einen nahezu konstanten Abfall der Stromstärke ergibt; ein Verhalten, wie es auch bei der Elektrotauchlackierung als vorteilhaft angesehen wird.

Weiter ist von Vorteil, daß technologisch und ökonomisch aufwendigen Verfahrensschritte eliminiert werden können. Schließlich unterscheiden sich die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Lacke von Stand der Technik, daß während der Fertigung Korrekturen an der Lackrezeptur durchgeführt werden können, und zwar ohne Wiederholung aufwendiger Verfahrensschritte.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung wärmehärtender, mit Wasser verdünnbarer Lacke auf Basis von Polymerisaten und/oder Polykondensaten, kationischen Kunstharzen, Vernetzern und gegebenenfalls Pigmenten und/oder üblichen Hilfsstoffen, bei dem

- A) 5 - 35, vorzugsweise 10 - 25 Gew.-% mindestens eines, bei Raumtemperatur festen Epoxidharzes,
- B) 2 - 20, vorzugsweise 5 - 12 Gew.-% mindestens eines, bei Raumtemperatur festen Keton- und/oder Kohlenwasserstoffharzes;
- C) 15 - 60, vorzugsweise 30 - 55 Gew.-% mindestens eines kationischen Kunstharzes mit funktionellen Gruppen, das in Lösung oder Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 10 - 50 Gew.-% vorliegt,

- 4 -

D) 5 - 30, vorzugsweise 15 - 25 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur festen organischen Vernetzers und

E) 0 - 73, vorzugsweise 0 - 40 Gew.-% Pigment und/oder übliche Hilfsstoffe;

- 5 wobei die Summe der Komponenten A) bis E) stets 100 Gew.-% beträgt, gemeinsam in einer oder mehreren Stufen in Mahlaggregaten, wobei mindestens eine Stufe im Naßverfahren durchgeführt wird, unter Verkleinerung der ursprünglichen Partikelgröße zu einem homogenen Lack verarbeitet werden,
- 10 der eine Teilchengröße von weniger als 100  $\mu$ m aufweist und anschließend mit Wasser auf den für den Auftrag erforderlichen Festkörpergehalt eingestellt wird.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder
- 15 diskontinuierlich durchgeführt werden. Dabei werden die festen Ausgangsstoffe zusammen mit den anderen Komponenten in geeigneten Aggregaten vermahlen. Im allgemeinen besitzen derartige Mahlteige Festkörpergehalte bis zu 50 Gew.-%. Die Konzentration des Mahlgutes bei der Naßvermahlung kann u.U.
- 20 auch größer, d.h. bis zu 80 Gew.-%, oder kleiner, d.h. bis zu 25 Gew.-% sein; sie ist von der Viskosität des Gutes abhängig und dieser wiederum von dem hydrophilen bzw. hydrophoben Verhalten der vorliegenden Komponenten. Auf jeden Fall muß aber die Pumpfähigkeit erhalten bleiben.
- 25 Anschließend wird die erhaltene Lackmischung mit Wasser auf den gewünschten Feststoffgehalt eingestellt, sofern sie diesen noch nicht besitzt.

- Die Teilchengröße der festen Bestandteile des Lackes sollen
- 30 nach beendeter Mahlung höchstens 15, insbesondere höchstens 5  $\mu$ m betragen.

- Als Mahlaggregate für das erfindungsgemäße Verfahren sind beispielsweise Schwing-, Prallteller-, Stift-, Hammer-,
- 35 Luftstrahl-, Planetkugel- und Sichter-mühlen sowie Rührwerkskugelmühlen wie Sand- oder Perlmühlen und Kolloidmühlen geeignet, die einzeln oder in Kaskadenform arbeiten können, wobei auch die Möglichkeit von Kombinationen der verschie-

- 5 -

denen Mühlentypen besteht. So kann z.B. in einer ersten Stufe eine trockene Grobzerkleinerung der Komponenten vorgenommen werden, der dann eine Naßvermahlung folgt. Die beiden Stufen können auch zu einem Mahlvorgang in einer Vorrichtung zusammengefaßt werden, indem am Anfang eines Mahlrohres die trockenen Materialien eingegeben und in der Mitte dann die flüssigen Komponenten zugesetzt werden.

Als flüssige Phase wird beim Naßverfahren vorzugsweise Wasser eingesetzt.

Das Epoxydharz A) des Lackes ist bei Raumtemperatur fest, schmilzt und verläuft bei der Vernetzungstemperatur, ist somit schichtenbildend und verleiht der Lackierung Korrosionsfestigkeit sowie Schlagfestigkeit. Hierfür eignen sich vorzugsweise Epoxydgruppen enthaltende Polymere, die auf der Basis von Diphenylolpropan (Bisphenol A) und/oder Diphenylolmethan (Bisphenol F) und Epihalogenhydrin und/oder Methyl-epihalogenhydrin, vorzugsweise Epichlorhydrin nach dem in der Literatur (siehe z.B. "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" Paquin /19587, S. 322 ff) beschriebenen Ein- oder Zweistufenverfahren hergestellt werden können, z.B. solche mit einem Erweichungspunkt (EP) nach Durrans von mindestens 70°C und einem Epoxydäquivalentgewicht (EÄ) von mindestens 490; EP 93 - 104°C und EÄ 875 bis 1000 und EP 118°C und EÄ 1865. Die Komponente A) wird im allgemeinen in Mengen von 5 bis 35, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Diese und die weiterhin genannten Mengenverhältnisse beziehen sich stets auf 100 Gew.-% der Komponente A) - E).

Die Harze der Komponente B) sind hydrophobe, polymere Substanzen ohne funktionelle Gruppen, die das Verlaufen der Überzugsmasse und deren Vernetzung zum Untergrund sowie die Pigmentbenetzung begünstigen. Beispielsweise können Ketonharze und Kohlenwasserstoffharze wie Dicyclopentadienharze, Kohlenwasserstoffharze aus den C<sub>5</sub>- bzw. C<sub>9</sub>-Schnitten der Erdölfraktionierung, vorzugsweise jedoch Cumaron- oder Cumaron-Inden-Harze eingesetzt werden.

BAD ORIGINAL



- 6 -

- Als Trägerharz in der Lackmischung für die elektrolytische Beschichtung dient die Komponente C). Diese ist ein inter- und/oder intramolekularvernetzendes, wärmehärtendes, funktionelle Gruppen enthaltendes Harz, das das Bindemittel für alle im Lack enthaltenen Komponenten darstellt und als wäßrige Lösung oder Dispersion z.B. in Mengen von 15 bis 60, vorzugsweise 30 bis 55 Gew.-% (Festkörper) eingesetzt wird. Die verwendeten wäßrigen Lösungen oder Dispersionen der Harze haben vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 21 bis 38 Gew.-% und enthalten als Lösungsmittel Wasser und/oder mindestens einen wasserlöslichen Alkohol, beispielsweise Methanol, Äthanol, n- und iso-Propanol. Das Trägerharz bewirkt infolge seines kationischen Charakters den Transport aller Substanzen des eingesetzten Lackes zu dem zu beschichtenden metallischen Substrat. Diese Trägerharze sind im allgemeinen wasserlöslich oder liegen in einer mit Wasser verdünnbaren Form vor und können beispielsweise sein: Epoxydharze mit angelagerten Aminogruppen (Aminoepoxyharze), Aminogruppen enthaltende Acrylate (Aminoacrylharze) Aminogruppen enthaltende Copolymerisate von Vinylverbindungen (Aminovinylharze), Aminharze (wie Melamin- und Harnstoffharze) und Polyamidharze, sowie Mischungen davon. Bevorzugt sind die Aminoepoxydharze.
- Auch die in der DE-OS 22 48 836 genannten Harze, die den Komponenten A) bis C) entsprechen, können im allgemeinen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Als Vernetzerverkomponente D) eignen sich z.B. verkappte Polyisocyanate, vorzugsweise aliphatischer Natur. Beispiele für diese Polyisocyanate sind Hexamethylen-diisocyanat, Methylen-bis-hexyl-diisocyanat und ein durch Umsetzung von Hexamethylen-diisocyanat und Wasser hergestelltes Triisocyanat. Als Verkappungsprodukte kommen z.B. solche mit Acetessigsäureestern, beispielsweise des Methanols, Äthanol, der verschiedenen Propanole bzw. Butanole, oder mit -Caprolactam in Betracht. Weiterhin eignen sich auch Imidazol und 2-Imidazolin sowie deren Derivate, Dicyandi- amid, substituierte Biguanide und Aminharze wie Melamin- und

BAD ORIGINAL





- 7 -

Harnstoffharze. Diese Verbindungen D) werden allein oder als Mischungen dem Ansatz zugefügt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können dem Lack E) Pigmente und übliche Hilfsstoffe zugesetzt werden.

Die Pigmentierung wird unter Verwendung anorganischer und/oder organischer Pigmente, beispielsweise Titandioxid und Ruß durchgeführt, wobei der Anteil 50, vorzugsweise 29 Gew.-% nicht übersteigen soll. Ruß ist dabei im allgemeinen nicht mit mehr als 7, vorzugsweise nicht mit mehr als 1 Gew.-% enthalten.

Ferner kann feinverteilte Kieselsäure in Mengen bis zu 18, vorzugsweise 10 Gew.-%, als Verschnittmittel zugegeben werden.

Verlaufmittel und Netzmittel sind beispielsweise Silikonöle und -harze, Polyacrylate wie Poly-n-butylacrylat oder Poly-2-äthyl-hexylacrylat und Celluloseacetobutyrat. Diese Hilfsstoffe werden im allgemeinen in Mengen bis zu 5, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-% eingesetzt.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Lacke eignen sich hervorragend für die elektrolytische Beschichtung von metallischen Substraten im wässrigen Bad, bei denen das Substrat als Kathode geschaltet ist.

Die Verfahrensweise der Abscheidung ist als sogenannte katarphoretische Abscheidung oder als EPC-Verfahren (Electrophoretic-Powder-Coating) bekannt.

Der Feststoffgehalt des wässrigen Bades beträgt im allgemeinen 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%. Der pH-Wert des Bades kann 7 oder weniger betragen und liegt vorzugsweise bei 4 bis 7.

Während der Durchführung der elektrolytischen Abscheidung wird das Bad zweckmäßig bei 20 bis 35°C gehalten. Eine Spannung wird zwischen die Kathode (zu beschichtendes Werkstück)

- 8 -

und die Anode gelegt, so daß ein Gleichstrom durch das Bad fließt. Die anzulegende Spannung beträgt im allgemeinen 20 bis 600 V, vorzugsweise 50 bis 400 V.

- 5 Die elektrolytische Abscheidung wird solange durchgeführt, bis ein Film der gewünschten Dicke auf dem als Kathode dienenden Werkstück abgeschieden worden ist. Im allgemeinen beträgt die Abscheidungszeit 10 bis 60, vorzugsweise 20 - 40 s. Es können mit Hilfe der erfindungsgemäß hergestellten Lacke
- 10 auch dickere Filme (als beim üblichen elektrolytischen Abscheidungsprozeß) auf dem Werkstück abgeschieden werden. Vorzugsweise beträgt die Dicke 30 bis 100  $\mu\text{m}$ , insbesondere 40 - 60  $\mu\text{m}$ , jedoch sind auch Filmdicken bis etwa 200  $\mu\text{m}$  oder mehr erzielbar.
- 15 Nach der elektrolytischen Abscheidung wird das mit dem Harz beschichtete Werkstück aus dem Bad genommen, mit Wasser gespült und dann in üblicher Weise erhitzt oder eingebrannt, wobei die Harzschicht schmilzt und/oder ausgehärtet und ein
- 20 Film gebildet wird. Vorzugsweise wird das beschichtete Werkstück bis zu etwa 10 Minuten auf eine Temperatur von 50 bis 100°C vorgewärmt und dann 15 bis 30 Minuten bei einer Temperatur von 150 bis 250°C eingebrannt.
- 25 Während des kathodischen Abscheidungsprozesses werden die festen Bestandteile des Lackes aus dem Bad abgeschieden. Daher ist es notwendig, diese Stoffe dem Bad wieder zuzusetzen, um eine entsprechende Badkonzentration aufrecht zu erhalten. Der Zusatz kann kontinuierlich oder bei Stillstand
- 30 der Anlage auch diskontinuierlich erfolgen. Es muß gewährleistet werden, daß die Anfangsbedingungen weitgehend wiederhergestellt werden.

In den nachfolgenden Beispielen bedeutet T Gewichtsteile und % Volumenprozent, wenn nicht anders angegeben.

35

Beispiel 1

141 T urethanmodifiziertes kationisches Aminoepoxidharz (Komponente C) gemäß Beispiel 8 der DE-AS 22 43 836 mit einem Festkörpergehalt von 30 Gew.-%, dessen Einstellung mit

BAD ORIGINAL



- 9 -

deionisiertem Wasser erfolgt, 1 T Polymethylsiloxan (Komponente E), 14 T Epoxydharz (Komponente A) aus 4,4'-Diphenylolpropan und Epichlorhydrin (Erweichungspunkt (EP) nach Durrans 93° bis 104°C, Epoxydäquivalentgewicht (EÄ) 875 bis 1000, Viskosität 430 bis 630 mPa.s in 40 %iger Lösung, gemessen in Äthylenglykoldibutyläther bei 25°C), 8 T Cumaronharz (Komponente B) (EP 111 bis 130°C und einer Säurezahl unter 1), 20 T Methylen-bis-hexyl-diisocyanat (Komponente D) mit einem NCO-Gehalt von 13 Gew.-%, verkappt mit -Caprolactam (die genannten festen Verbindungen besitzen eine Korngröße von ca. 1 mm), 13 T handelsübliches Titandioxyd (Komponente E), 0,4 T feinverteilter Ruß (Komponente E) und 0,2 T feinverteilter Siliciumdioxyd (Komponente E) mit einer Reinheit von über 99,8 Gew.-% einer BET-Oberfläche von 300 ± 30 und einer mittleren Primärteilchengröße von 7 Nanometer werden einer Rührwerkskugelmühle zugegeben. Diese ist mit Quarzitmahlkörpern von 0,5 - 3 mm Größe ausgestattet. Bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 12 m/s wird der Lackansatz in 30 Minuten auf eine maximale Teilchengröße von 10 - 15 µm zerkleinert. Dann werden unter gleichzeitiger Abtrennung der verwendeten Mahlkörper 548 T deionisiertes Wasser zugegeben. Ausbeute 746 T.

### Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß die Ausgangsharze und Härter als grobkörnige Materialien mit einer maximalen Korngröße von 10 mm eingesetzt werden und anstelle des Cumaronharzes eine gleiche Menge eines Ketonharzes und zwar eines handelsüblichen Cyclohexanonharzes (Erweichungspunkt nach DIN 13 180: 75 - 85°C; Viskosität bei 23°C nach DIN 53 211, 50 %ig in Xylol: 15 s; Säurezahl = 1) verwendet wird. Als Mahlaggregat dient eine Schwingmühle, deren Schwingkörper aus zwei über Stege verbundenen Mahlrohren besteht und die Stahlstangen mit einem Durchmesser von 20 mm enthält. Damit ist eine kontinuierliche Arbeitsweise möglich. Nach dem Mahlvorgang wird mit deionisiertem Wasser auf den gewünschten Feststoffgehalt eingestellt. Die Festteilchen haben eine maximale Korngröße von 12 µm.

BAD ORIGINAL



- 10 -

Die Zusammensetzung des Lackes des Beispiels 1 wurde in den nachfolgenden Beispielen 3 bis 8 variiert. Die Einsatzmengen (in Teilen) sind aus der Tabelle 1 ersichtlich.

5 Tabelle 1

	Beispiel	3	4	5	6	7	8
10	Komponente A	8 <sup>1)</sup>	35 <sup>2)</sup>	25 <sup>1)</sup>	13 <sup>1)</sup>	25 <sup>1)</sup>	8,6 <sup>1)</sup>
	Komponente B	2 <sup>3)</sup>	20 <sup>3)</sup>	12 <sup>3)</sup>	7 <sup>4)</sup>	12 <sup>4)</sup>	4,4 <sup>3)</sup>
	Komponente C	60	15	48	55	26	26,1
	Komponente D	30	15	15	25	25	26,1 <sup>5)</sup>
	Komponente E	-	15	-	-	12	34,7
15 . E =	Polysiloxan		-			1	0,9
	Ruß		-			1	-
	SiO <sub>2</sub>		5			10	8,6
	TiO <sub>2</sub>		10			-	25,2

1) Epoxidharz wie Beisp. 1

2) Epoxidharz EP. 70 - 80, EA 490

20 3) Komponente B wie Beisp. 1

4) Komponente B wie Beisp. 2

5) Hexamethylen-diisocyanat, verkappt mit Acetessigsäure-tert.-butylester

25 Vergleichsbeispiel (gemäß Beispiel 8 der DE-OS 22 48 836)

350 T eines Epoxydharzes aus 4,4'-Diphenylolpropan und Epichlorhydrin (EP 93 bis 104°C /Durrans7; EÄ 875 bis 1000),  
 150 T eines Epoxydharzes aus den gleichen Komponenten (EP 118°C, EÄ 1865) und 40 T eines handelsüblichen Polyamidharzes, hergestellt aus Hexamethylen-diamin und Adipinsäure,  
 30 werden gemischt und in einer Strangpresse in der üblichen Weise geschmolzen und geknetet. Nach einer Grobmahlung werden 50 T Eisenoxydpigment und 20 T Dicyandiamid zugesetzt und der Ansatz zu einem Pulver von 40 µm vermahlen. 137 T  
 35 des in der DE-OS genannten handelsüblichen urethanmodifizierten Aminoepoxydharzes, mit deionisiertem Wasser auf 30 Gew.-% Festkörpergehalt verdünnt, werden mit 450 T Wasser

BAD ORIGINAL



- 11 -

und 1 T Eisessig vermischt und darin 200 T des oben beschriebenen Pulvers dispergiert.

#### Beispiel 9

- 5 Die Ansätze gemäß Beispiel 1 bis 8 sowie des Vergleichsbeispiels werden jeweils mit deionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 15 Gew.-% verdünnt, mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt und mit diesen Bädern die elektrolytische Beschichtung in bekannter Weise durchgeführt.

10

Ein zu überziehendes Stahlblech (zinkphosphatiert, Bonder 130) wird als Kathode in das Bad getaucht. Ferner wird eine Anode aus nichtrostendem Stahl in das Bad eingesetzt.

- 15 Die elektrolytische Abscheidung wird unter kräftiger Bewegung der Flüssigkeit während 25 Sekunden bei 25°C in üblicher Weise durchgeführt. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 15 cm und die angelegte Spannung 200 V. Das elektrolytisch beschichtete Blech, das mit einer Schicht-
- 20 dicke von 50 µm versehen ist, wird aus dem Bad genommen, mit Wasser gespült, zur Trocknung 10 min auf 70°C vorgewärmt und dann 20 min bei 180°C eingebrannt.

- Die erhaltenen Bleche wurden einer Prüfung unterzogen, wobei die in der Tabelle 2 angeführten Werte erhalten wurden.

- Auffällig ist die starke Erhöhung der Schlagzähigkeit. Aber auch die anderen Prüfwerte zeigen eine deutliche Verbesserung in den Eigenschaften der erhaltenen Überzüge, deren
- 30 Lack gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde.

- 12 -

Tabelle

	1	2	3	4	<u>Beispiele</u>			8	Ver- gleich
					5	6	7		
Schlagzähigkeit ASTM D 2794 (reverse, inch pound)	160	140	80	140	110	140	100	80	5
Oberflächenwelligkeit*	1	1,5	2	1,5	1,5	1	2,5	2,5	4
Schleifarbeit*	2	2	2,5	2	2	2	2,5	2,5	4
Sedimentation der Feststoffe * im verarbeitungsfertigen Lack	1	1	1	1	1	1	1	1	4
Erichsen-Tiefung (DIN 53 156) /mm/	9	9	6,5	8	8	8	8	6	4
Abdeckung der Blechkante mit Lack*	2	2	2,5	2	2,5	2	2,5	2,5	3

\* (Benotung nach DIN 53 230)

0 = bester Wert

5 = schlechtester Wert

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung wärmehärtender, mit Wasser verdünnter Lacke auf Basis von Polymerisaten und/oder Polykondensaten, kationischen Kunstharzen, Vernetzern und gegebenenfalls Pigmenten und/oder üblichen Hilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 A) 5 - 35, vorzugsweise 10 - 25 Gew.-% mindestens eines, bei Raumtemperatur festen Epoxydharzes
- 10 B) 2 - 20, vorzugsweise 5 - 25 Gew.-% mindestens eines, bei Raumtemperatur festen Keton- und/oder Kohlenwasserstoffharzes
- 15 C) 15 - 60, vorzugsweise 30 - 55 Gew.-% mindestens eines kationischen Kunstharzes mit funktionellen Gruppen, das in Lösung oder Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 10 - 50 Gew.-% vorliegt,
- 20 D) 5 - 30, vorzugsweise 15 - 25 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur festen organischen Vernetzers und
- E) 0 - 73, vorzugsweise 0 - 40 Gew.-% Pigmente und/oder übliche Hilfsstoffe,
- 25 wobei die Summe der Komponenten A) bis E) stets 100 Gew.-% beträgt, gemeinsam in einer oder mehreren Stufen in Mahlaggregaten, wobei mindestens eine Stufe im Naßverfahren durchgeführt wird, unter Verkleinerung der ursprünglichen Partikelgröße zu einem homogenen Lack verarbeitet werden, der eine Teilchengröße von
- 30 weniger als 100 µm aufweist und anschließend mit Wasser auf den für den Auftrag erforderlichen Festkörpergehalt eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) Dicyclopentadienharze, Kohlenwasserstoffharze aus den C<sub>5</sub>- bzw. C<sub>9</sub>-Schnitten der Erdölfrak-
- 35

- 14 -

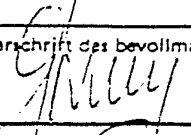
tion und vorzugsweise Cumaron- oder Cumaron-Inden-Harze eingesetzt werden.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Teilchengröße von höchstens 15, insbesondere höchstens 5,  $\mu$ m erzeugt wird.
- 10 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mahlung kontinuierlich durchgeführt wird.
- 15 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mahlung in wenigstens einer Stufe in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.
- 20 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack auf einen Festkörpergehalt von 1 bis 30, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% eingestellt wird.
7. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 erhaltenen Lacke als Überzugsmittel für die elektrolytische Beschichtung von metallischen Substraten.



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 81/00082

I. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>3</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder sowohl nach der nationalen Klassifikation als auch nach der IPC		
Int.Cl. <sup>3</sup> : C 09 D 5/40; C 09 D 3/00; C 08 L 63/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>4</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. <sup>3</sup>	C 09 D 5/40; C 09 D 3/00; C 08 L 63/00; C 09 D 7/14	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>5</sup>		
III. ALS BEDEUTSAM ANZUSEHENDE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>14</sup>		
Art +	Kennzeichnung der Veröffentlichung, <sup>16</sup> mit Angabe, soweit erforderlich, der in Betracht kommenden Teile <sup>17</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>18</sup>
A	DE, A, 2248836, veröffentlicht am 12. April 1973, siehe Patentansprüche und Beispiele, Shinto Paint Co. in der Anmeldung angeführt	1
A	DE, A, 2919130, veröffentlicht am 15. November 1979, siehe Patentansprüche, Shinto Paint Co.	1
A	US, A, 3970621, veröffentlicht am 20. Juli 1976, siehe Patentansprüche und Beispiel 5, Taizo Kondo et al.	1
+ Besondere Arten von angegebenen Veröffentlichungen: <sup>15</sup>		
<p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert</p> <p>"E" frühere Veröffentlichung, die erst am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die aus anderen als den bei den übrigen Arten genannten Gründen angegeben ist</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem Anmeldedatum, aber am oder nach dem beanspruchten Prioritätsdatum erschienen ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung die am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben wurde</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche <sup>2</sup>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <sup>2</sup>
09. September 1981		21. September 1981
Internationale Recherchenbehörde <sup>1</sup> EUROPÄISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <sup>20</sup>  G.L.M. Kruidenberg

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 81 /00082

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>3</sup> : C 09 D 5/40; C 09 D 3/00; C 08 L 63/00		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>3</sup>	C 09 D 5/40 ; C 09 D 3/00; C 08 L 63/00; C 09 D 7/14	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup>		
Category *	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>
A	DE, A, 2248836, published on 12 April 1973, see claim and example, Shinto Paint Co. cited in the application.	1
A	DE, A, 2919130, published on 15 November 1979, see claim, Shinto Paint Co.	1
A	US, A, 3970621, published on 20 July 1976, see claim and example 5, Taizo Kondo et al.	1
<p>* Special categories of cited documents: <sup>15</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or 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</p> <p>"X" document of particular relevance</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup>		Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>
9 September 1981 (09.09.81)		21 September 1981 (21.09.81)
International Searching Authority <sup>1</sup>		Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>
European Patent Office		