

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 964 751 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

02.10.2002 Patentblatt 2002/40

(51) Int Cl.7: **B05D 7/00**, B05D 5/00

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP98/00860

(21) Anmeldenummer: **98910675.2**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/040171 (17.09.1998 Gazette 1998/37)

(22) Anmeldetag: **16.02.1998**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KRATZFESTER BESCHICHTUNGEN, INSBESONDERE ZUR HERSTELLUNG VON MEHRSCICHTLACKIERUNGEN**

PROCESS FOR PRODUCING SCRATCH RESISTANT COATINGS AND ITS USE, IN PARTICULAR FOR PRODUCING MULTILAYERED COATS OF ENAMEL

PROCEDE DE PRODUCTION D'ENDUITS RESISTANTS AUX EGRATIGNURES, EN PARTICULIER DES PEINTURES A PLUSIEURS COUCHES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **07.03.1997 DE 19709467**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

22.12.1999 Patentblatt 1999/51

(73) Patentinhaber: **BASF Coatings**

Aktiengesellschaft

48165 Münster (DE)

(72) Erfinder:

• **BETZ, Peter**

D-48165 Münster (DE)

• **KLEIMANN, Rainer**

D-48341 Altenberge (DE)

• **MEISENBURG, Uwe**

D-47051 Duisburg (DE)

• **JOOST, Karl-Heinz**

D-53842 Troisdorf (DE)

• **HESELMAIER, Andrea**

D-48317 Drensteinfurt (DE)

(74) Vertreter: **Fitzner, Uwe, Dr. et al**

Dres. Fitzner & Münch

Rechts- und Patentanwälte

Lintorfer Strasse 10

40878 Ratingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 688 841

EP-A- 0 727 468

EP-A- 0 774 499

DE-A- 4 310 414

DE-A- 4 341 235

US-A- 4 029 842

US-A- 5 565 243

US-A- 5 609 918

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 964 751 B1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen, insbesondere von kratzfesten Mehrschichtlackierungen.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem für dieses Verfahren geeignete Beschichtungsmittel.

[0003] In den vergangenen Jahren wurden bei der Entwicklung säure- und etchbeständiger Klarlacke für die Automobilserienlackierung große Fortschritte erzielt. In neuerer Zeit besteht nun vermehrt der Wunsch der Automobilindustrie nach kratzfesten Klarlacken, die gleichzeitig in den übrigen Eigenschaften das bisherige Eigenschaftsniveau beibehalten.

[0004] Derzeit gibt es aber zur quantitativen Beurteilung der Kratzfestigkeit einer Beschichtung verschiedene Prüfmethoden, wie beispielsweise die Prüfung mittels des BASF-Bürstentests, mittels der Waschbürstenanlage der Firma AMTEC oder verschiedene Prüfmethode von Automobilherstellern u.a. Nachteilig ist jedoch, daß die einzelnen Prüfergebnisse nicht in jedem Fall korrelierbar sind, d.h. daß die Prüfergebnisse bei ein und derselben Beschichtung je nach gewählter Prüfmethode sehr unterschiedlich ausfallen können und das Bestehen eines Kratzfestigkeitstests u. U. keine Rückschlüsse auf das Verhalten in einem anderen Kratztest erlaubt.

[0005] Es besteht daher der Wunsch nach einer Methode zur quantitativen Beurteilung der Kratzfestigkeit, bei der mit Hilfe von nur einer Untersuchung der Probe zuverlässige Aussagen über die Kratzfestigkeit der Beschichtung möglich sind. Insbesondere sollte das Ergebnis dieser Untersuchung zuverlässige Rückschlüsse auf die Kratzfestigkeit der Beschichtung in den verschiedenen, obengenannten Tests der Kratzfestigkeit erlauben.

[0006] In der Literatur sind nun bereits einige Untersuchungen über die physikalischen Vorgänge bei der Erzeugung von Kratzern und daraus abgeleitete Zusammenhänge zwischen der Kratzfestigkeit und anderen physikalischen Kenngrößen der Beschichtung beschrieben. Eine aktuelle Übersicht über verschiedene Literatur zu kratzfesten Beschichtungen findet sich beispielsweise in J.L. Courter, 23rd Annual International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans 1996.

[0007] Außerdem wird beispielsweise in dem Artikel von S. Sano et al., "Relationship Between Viscoelastic Property and Scratch Resistance of Top-Coat Clear Film", Toso Kagaku 1994, 29 (12), Seiten 475 - 480, die Kratzfestigkeit von verschiedenen, thermisch härtenden Melamin/Acrylat- oder Isocyanat/Acrylat-Systemen mit Hilfe eines Waschbürstentests ermittelt und die gefundene Kratzfestigkeit in Bezug zu viskoelastischen Eigenschaften der Beschichtung gesetzt.

[0008] Aus den dort beschriebenen Prüfergebnissen folgern die Autoren, daß Beschichtungen dann eine gute Kratzfestigkeit zeigen, wenn entweder das sogenannte "Inter-crosslinking molecular weight" unter 500 liegt oder wenn die Glasübergangstemperatur 15 °C oder niedriger ist. Im Falle der Klarlackfilme im Automobilbereich ist es allerdings erforderlich, daß zur Erzielung einer ausreichenden Härte der Beschichtungen die Glasübergangstemperatur oberhalb von 15 °C liegt. Die Verbesserung der Kratzfestigkeit durch Erhöhen der Anzahl der Vernetzungspunkte führt in der Praxis außerdem oft zu vielfältigen Problemen, wie beispielsweise einer unzureichenden Lagerstabilität sowie einer oft nur unvollständigen Reaktion aller Vernetzungsstellen.

[0009] Auch in dem Artikel von M. Rösler, E. Klink und G. Kunz in Farbe + Lack, Heft 10, 1994, Seiten 837 - 843, wird die Kratzfestigkeit unterschiedlicher Beschichtungen mittels verschiedener Prüfmethode untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß harte Lacke bei gleicher Belastung eine höhere Schädigung und damit eine geringere Kratzfestigkeit aufweisen als weiche Lacke.

[0010] Ferner wird auch in dem Tagungsbericht von B.V. Gregorovich und P.J. McGonigal, Proceedings of the Advanced Coatings Technology Conference, Illinois, USA, 3. - 5. November 1992, Seiten 121 - 125, festgestellt, daß durch die Erhöhung des plastischen Charakters (Zähigkeit) von Beschichtungen die Kratzfestigkeit aufgrund des verbesserten plastischen Fließens (Ausheilen des Kratzers) verbessert wird, wobei aber der Erhöhung des plastischen Charakters Grenzen durch die übrigen Eigenschaften der Beschichtung gesetzt sind.

[0011] Ferner sind aus P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Kratzfestigkeit von Beschichtungen bekannt. In diesem Artikel wird außerdem darauf hingewiesen, daß die Kratzfestigkeit von Beschichtungen außer durch die Glasübergangstemperatur beispielsweise noch durch die Homogenität des Netzwerkes beeinflusst wird.

[0012] In diesem Artikel wird vorgeschlagen, die Kratzfestigkeit der Klarlack-Beschichtungen durch den Einbau von Siloxan-Makromonomeren zu erhöhen, da diese Siloxan-Makromonomeren zu einer erhöhten Homogenität der Klarlack-Oberfläche und oberhalb von 60 °C zu einem verbesserten plastischen Fließen führen.

[0013] Schließlich ist beispielsweise aus Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 29 bis 41, der Zusammenhang zwischen Speichermodul und Vernetzungsdichte bekannt. Hinweise oder Angaben, wie kratz feste Beschichtungen erhalten werden können, sind jedoch in diesem Artikel nicht enthalten.

[0014] Weiterhin ist aus der EP-A-540 884 ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor unter Verwendung von radikalisch und/oder kationisch polymerisierbaren, silikonhaltigen Klarlacken bekannt, bei dem die Applikation des Klarlacks bei einer Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge

von über 550 nm oder unter Ausschluß von Licht erfolgt und bei dem anschließend die Klarlackschicht mittels energiereicher Strahlen gehärtet wird. Die so erhaltenen Oberflächen sollen ein gutes optisches Verhalten und eine gute Kratzbeständigkeit aufweisen. Nähere Angaben zu der Höhe der Kratzfestigkeit sowie Angaben, wie die Kratzfestigkeit bestimmt wurde, sind jedoch in der EP-A-540 884 nicht enthalten.

[0015] Schließlich ist auch aus der EP-A-568 967 ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor unter Verwendung von strahlenhärtbaren Klarlacken bekannt. Gemäß EP-A-568 967 ist es jedoch erfindungswesentlich, daß zur Erzielung von Klarlackschichten mit einer hohen optischen Qualität zunächst ein thermisch härtender Klarlack und danach ein strahlenhärtbarer Klarlack aufgebracht wird.

[0016] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen zur Verfügung zu stellen. Dabei sollten die in diesem Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel gleichzeitig eine gute Lagerstabilität (mindestens 8 Wochen bei Lagerung bei 50 °C) aufweisen und zu Beschichtungen führen, die gleichzeitig zu der hohen Kratzfestigkeit eine hohe Chemikalienbeständigkeit, eine gute Feuchteresistenz und gute Polierbarkeit aufweisen. Diese Beschichtungsmittel sollten ferner als Klarlack und/oder Decklack zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor, geeignet sein. Ferner sollten die ausgehärteten Beschichtungsmittel eine gute Witterungsbeständigkeit, eine gute Säure/Base-Beständigkeit und eine gute Beständigkeit gegenüber Vogelkot u.ä., einen hohen Glanz und ein gutes Appearance aufweisen.

[0017] Außerdem sollte die objektive Beurteilung der Kratzfestigkeit der gehärteten Beschichtung unabhängig vom jeweils gewählten Prüfverfahren anhand physikalischer Kenngrößen möglich sein. Dabei sollte dieses Verfahren zur Ermittlung der physikalischen Kenngrößen praxisnah einsetzbar sein und mit hinreichender Genauigkeit eine der visuellen Bewertung möglichst adäquate Charakterisierung der Kratzfestigkeit ermöglichen.

[0018] Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Beschichtungsmittel eingesetzt wird, das nach Aushärtung ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,6}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan\delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von 40 ± 10 µm gemessen worden sind.

[0019] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind ferner auch die Verwendung des Verfahrens zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung sowie für dieses Verfahren geeignete Beschichtungsmittel.

[0020] Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß nur durch die Messung der viskoelastischen Eigenschaften mittels der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (im folgenden auch kurz DMTA genannt) an freien Filmen ein universelles, repräsentatives Auswahlkriterium für die Bereitstellung von Beschichtungsmitteln, die zu kratzfesten Beschichtungen führen, zur Verfügung steht. Dabei sind die Ergebnisse der DMTA-Messungen mit den Ergebnissen der unterschiedlichen Prüfmethoden der Kratzfestigkeit korrelierbar, so daß nur anhand der Ergebnisse der DMTA-Messungen Aussagen über die Ergebnisse in anderen Kratzfestigkeits-Tests, wie z.B. dem BASF-Bürstentest oder dem AMTEC-Test oder verschiedenen Prüfmethoden der Automobilhersteller, möglich sind.

[0021] Ferner ist es überraschend, daß auch Lacke, die bei Prüftemperatur nur einen mittleren oder sogar einen geringen plastischen Anteil, dafür aber einen sehr hohen Speichermodul im gummielastischen Bereich aufweisen, trotzdem Beschichtungen mit einer hohen Kratzfestigkeit ergeben. Von besonderem Vorteil ist dabei, daß diese erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zu Beschichtungen führen, die gleichzeitig zu der hohen Kratzfestigkeit eine gute Polierbarkeit, eine gute Feuchteresistenz, eine gute Witterungsbeständigkeit, eine gute Chemikalien- sowie Säure/Base-Beständigkeit und einen hohen Glanz aufweisen. Ferner weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine gute Lagerstabilität von 8 Wochen bei Lagerung bei 50 °C auf.

[0022] Im folgenden werden nun zunächst die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen eingesetzten Beschichtungsmittel näher erläutert.

[0023] Es ist erfindungswesentlich, daß das Beschichtungsmittel so ausgewählt wird, daß das ausgehärtete Beschichtungsmittel im gummielastischen Bereich ein Speichermodul E' von mindestens $10^{7,6}$ Pa, bevorzugt von mindestens $10^{8,0}$ Pa, besonders bevorzugt von mindestens $10^{8,3}$ Pa, und einen Verlustfaktor bei 20 °C von maximal 0,10, bevorzugt von maximal 0,06, aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan\delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von 40 ± 10 µm gemessen worden sind. Der Verlustfaktor $\tan\delta$ ist dabei definiert als der Quotient aus dem Verlustmodul E'' und dem Speichermodul E' .

[0024] Die Dynamisch-Mechanische Thermo-Analyse ist eine allgemein bekannte Meßmethode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Beschichtungen und beispielsweise beschrieben in Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Elsevier, New York, 1978 und Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 31 bis 33.

[0025] Die Durchführung der Messungen kann beispielsweise mit den Geräten MK II, MK III oder MK IV der Firma Rheometrics Scientific erfolgen.

[0026] Der Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan\delta$ werden an homogenen freien Filmen gemessen. Die freien Filme werden in bekannter Weise dadurch hergestellt, daß das Beschichtungsmittel auf Substraten appliziert und gehärtet wird, auf denen das Beschichtungsmittel nicht haftet. Als Beispiele für geeignete Substrate seien Glas, Teflon

und insbesondere Polypropylen genannt. Polypropylen weist dabei den Vorteil einer guten Verfügbarkeit auf und wird daher normalerweise als Trägermaterial eingesetzt.

[0027] Die Schichtdicke der zur Messung eingesetzten freien Filme beträgt dabei im allgemeinen $40 \pm 10 \mu\text{m}$.

[0028] Die spezielle Auswahl der Beschichtungsmittel über den Wert des Speichermoduls im gummielastischen Bereich und des Verlustfaktors bei 20°C der ausgehärteten Beschichtungsmittel ermöglicht dabei in einfacher Weise die Bereitstellung von Beschichtungsmitteln mit dem gewünschten Eigenschaftsprofil einer guten Kratzfestigkeit bei gleichzeitig guter Polierbarkeit, Chemikalien- und Feuchteresistenz sowie Witterungsbeständigkeit, da beide Kenngrößen durch einfache DMTA-Messungen bestimmbar sind. Ferner weisen die resultierenden Beschichtungen einen hohen Glanz und eine Säure- und Basebeständigkeit auf, die vergleichbar ist zu den entsprechenden Werten herkömmlicher, thermisch gehärteter Lacke.

[0029] Es ist dabei überraschend, daß auch Lacke, die bei Prüftemperatur nur einen mittleren oder sogar einen geringen plastischen Anteil, dafür aber einen hohen bis sehr hohen Speichermodul im gummielastischen Bereich aufweisen, Beschichtungen mit einer hohen Kratzfestigkeit ergeben.

[0030] Die Kratzfestigkeit der ausgehärteten Beschichtungen wird dabei bevorzugt mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt.

[0031] Bei diesem Verfahren wird die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wird, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche werden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wird mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

[0032] Zur Herstellung der Prüftafeln wird zunächst eine ETL mit einer Schichtdicke von $18 - 22 \mu\text{m}$, dann ein Füller mit einer Schichtdicke von $35 - 40 \mu\text{m}$, dann ein schwarzer Basislack mit einer Schichtdicke von $20 - 25 \mu\text{m}$ und abschließend das zu prüfende Beschichtungsmittel mit einer Schichtdicke von $40 - 45 \mu\text{m}$ appliziert und jeweils gehärtet. Die Tafeln werden nach Applikation der Lacke mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wird.

[0033] Der Prüfkörper ist mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, $31 \mu\text{m}$ Maschenweite, $T_g 50^\circ\text{C}$) bespanntes Radiergummi ($4,5 \times 2,0 \text{ cm}$, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht beträgt 2000 g.

[0034] Vor jeder Prüfung wird das Siebgewebe erneuert, dabei ist die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wird ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wird so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt werden. Nach der Prüfung wird die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen. Gemessen wird der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung).

[0035] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel weisen dabei eine deutlich verbesserten Kratzfestigkeit im BASF-Bürstentest auf. Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel dabei im ausgehärteten Zustand eine solche Kratzfestigkeit auf, daß der Delta-Glanz-Wert nach dem BASF-Bürstentest des ausgehärteten, über einem Basislack applizierten Beschichtungsmittels maximal 8, bevorzugt maximal 4 und besonders bevorzugt 0 beträgt.

[0036] Die Säure/Base-Beständigkeit wird mit Hilfe des sogenannten BART-Tests (BASF ACID RESISTANCE TEST) geprüft:

Die obenbeschriebenen, mit ETL, Füller, Basislack und Decklack beschichteten Stahlbleche werden auf einem Gradientenofen weiteren Temperaturbelastungen ausgesetzt ($30 \text{ min } 40^\circ\text{C}$, 50°C , 60°C und 70°C). Zuvor werden die Testsubstanzen (Schwefelsäure 1%ig, 10%ig, 36%ig; schweflige Säure 6 %ig; Salzsäure 10 %ig; Natronlauge 5 %ig) definiert mit einer Dosierpipette aufgebracht. Im Anschluß an die Einwirkung der Substanzen werden diese unter fließendem Wasser entfernt und die Beschädigungen nach 24 h entsprechend einer vorgegebenen Skala visuell beurteilt:

Benotung	Aussehen
0	kein Defekt
1	leichte Markierung
2	Markierung/Vermattung/keine Erweichung
3	Markierung/Vermattung/Farbtönveränderung/Erweichung
4	Risse/beginnende Durchätzung
5	Klarlack entfernt

Beschichtungsmittel mit den entsprechenden o.g. viskoelastischen Eigenschaften sind bevorzugt mittels UV- oder Elektronen-Strahlung, insbesondere mittels UV-Strahlung, härtbare Beschichtungsmittel. Daneben sind aber auch beispielsweise Beschichtungsmittel auf Basis von Ormoceren u.a. geeignet.

[0037] Diese strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel enthalten üblicherweise mindestens ein, bevorzugt mehrere strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Prepolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer, ggf. einen oder mehrere Reaktiwärddüner, ggf. einen oder mehrere Photoinitiatoren sowie ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe,

[0038] Bevorzugt werden strahlenhärtbare Beschichtungsmittel eingesetzt, deren Viskosität bei 23 °C kleiner als 100 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher, besonders bevorzugt kleiner 80 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher beträgt.

[0039] Als Bindemittel kommen in diesen strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln beispielsweise (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylpolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate zum Einsatz. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Die Verwendung von Epoxyacrylaten führt zwar zu harten, kratzbeständigen Beschichtungen, die aber im allgemeinen eine verbesserungsbedürftige Witterungsbeständigkeit zeigen. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.

Als Bindemittel sind in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln auch wäßrige Dispersionen der genannten strahlenhärtbaren Bindemittel geeignet.

Bevorzugt werden außerdem im wesentlichen silikonfreie, besonders bevorzugt silikonfreie Bindemittel eingesetzt, da die resultierenden Beschichtungsmittel eine gegenüber silikonhaltigen Beschichtungsmitteln verbesserte Überlackierbarkeit aufweisen.

[0040] Die als Bindemittel eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf.

[0041] Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln Polymere und/oder Oligomere eingesetzt, die pro Molekül mindestens 2, besonders bevorzugt 3 bis 6 Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt weisen die verwendeten Bindemittel außerdem ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen die Bindemittel bei 23 °C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPa.s auf.

[0042] Polyester(meth)acrylate sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise kann Acrylsäure und/oder Methacrylsäure direkt als Säurekomponente beim Aufbau der Polyester eingesetzt werden. Daneben besteht die Möglichkeit, Hydroxyalkylester der (Meth)Acrylsäure als Alkoholkomponente direkt beim Aufbau der Polyester einzusetzen. Bevorzugt werden die Polyester(meth)acrylate aber durch Acylierung von Polyestern hergestellt. Beispielsweise können zunächst hydroxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Es können auch zunächst carboxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit einem Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure kann durch Auswaschen, Destillieren oder bevorzugt durch Umsetzen mit einer äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie z.B. Triphenylphosphin, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Herstellung der Polyesteracrylate sei insbesondere auf die DE-OS 33 16 593 und die DE-OS 38 36 370 sowie auch auf die EP-A-54 105, die DE-AS 20 03 579 und die EP-B-2866 verwiesen.

[0043] Polyether(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls prinzipiell bekannt. Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise können hydroxylgruppenhaltige Polyether, die mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert werden, durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z.B. Houben-Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)) erhalten werden. Einsetzbar sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxids.

[0044] Eine Flexibilisierung der Polyether(meth)acrylate und der Polyester(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende OH-funktionelle Praepolymere bzw. Oligomere (Polyether- oder Polyester-Basis) mit länger-kettigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren, umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Praepolymere durchgeführt werden.

[0045] Ferner sind auch Epoxy(meth)acrylate dem Fachmann wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie werden üblicherweise hergestellt durch Anlagerung von Acrylsäure an Epoxidharze, beispielsweise an Epoxidharze auf Basis Bisphenol A oder andere handelsübliche Epoxidharze.

[0046] Eine Flexibilisierung der Epoxy(meth)acrylate ist beispielsweise analog dadurch möglich, daß entsprechende epoxy-funktionelle Praepolymere bzw. Oligomere mit länger-kettigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Praepolymere durchgeführt werden.

[0047] Urethan(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie können erhalten werden durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlänger-

rungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

[0048] Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und Hydroxyalkylester werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und

2.) die OH-Gruppen der Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

[0049] Außerdem ist es möglich, die Polyurethanacrylate herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt. Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

[0050] Diese verschiedenen Herstellverfahren der Polyurethanacrylate sind bekannt (vgl. z.B. EP-A-204 161) und bedürfen daher keiner genaueren Beschreibung.

[0051] Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanat-funktionelle Praepolymere bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 C-Atomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Praepolymere durchgeführt werden.

[0052] Als Beispiele für geeignete Bindemittel seien auch die folgenden, im Handel erhältlichen Produkte genannt:

Urethanacrylat Crodamer UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, GB; aliphatisches Urethantriacylat Genomer 4302 der Firma Rahn Chemie, CH; aliphatisches Urethandiacylat Ebecryl 284 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien; aliphatisches Urethantriacylat Ebecryl 294 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien; aliphatisches Urethantriacylat Roskydal LS 2989 der Firma Bayer AG, Deutschland aliphatisches Urethandiacylat V94-504 der Firma Bayer AG, Deutschland aliphatisches hexafunktionelles Urethanacrylat Viaktin VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich aliphatisches Urethandiacylat Laromer 8861 der Firma BASF AG sowie davon abgewandelte Versuchsprodukte

[0053] Das Bindemittel wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln bevorzugt in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels im Falle von Klarlacken bzw. auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und Füllstoffe im Falle pigmentierter Systeme, eingesetzt.

[0054] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können ggf. noch einen oder mehrere Reaktivverdünner enthalten. Die Reaktivverdünner können dabei ethylenisch ungesättigte Verbindungen sein. Die Reaktivverdünner können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Sie dienen üblicherweise zur Beeinflussung der Viskosität und der lacktechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Vernetzungsdichte.

[0055] Der bzw. die Reaktivverdünner werden in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln bevorzugt in einer Menge von 0 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels im Falle von Klarlacken bzw. auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und Füllstoffe im Falle pigmentierter Systeme, eingesetzt.

[0056] Als Reaktivverdünner werden beispielsweise (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbesther, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u.ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandiol(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropan(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandiol(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl

(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, die in der EP-A-250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxibutylene-Struktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl-diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.

[0057] Bevorzugt werden als Reaktivverdünner Mono- und/oder Diacrylate, wie z.B. Isobornylacrylat, Hexandiol-diacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887 der Firma BASF AG und Actilane® 423 der Firma Akcros Chemicals Ltd., GB, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandiol-diacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

[0058] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten gegebenenfalls, bevorzugt in Anteilen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in mittels UV Strahlen gehärteten Zubereitungen 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und Füllstoffe, übliche, in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln eingesetzte Photoinitiatoren, beispielsweise Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether, bevorzugt Benzophenon in UV-Zubereitungen. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

[0059] Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel gegebenenfalls noch übliche Hilfsmittel und/oder Additive, beispielsweise Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen, Benzotriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Decklacken üblicherweise eingesetzten Additive. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

[0060] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kommen insbesondere als Klarlacke zum Einsatz, so daß sie üblicherweise keine oder nur transparente Füllstoffe und keine deckenden Pigmente enthalten. Es ist aber auch der Einsatz in Form von pigmentierten Beschichtungsmitteln möglich. In diesem Fall enthalten die Beschichtungsmittel 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eines oder mehrerer Pigmente. Ferner können die Beschichtungsmittel in diesem Fall noch 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eines oder mehrerer Füllstoffe enthalten.

[0061] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auf Glas und die unterschiedlichsten Metallsubstrate, wie z.B. Aluminium, Stahl, verschiedene Eisenlegierungen u.ä., aufgebracht werden. Bevorzugt werden sie als Klar- oder Decklack im Bereich der Automobillackierung (Automobilserien- und Automobilreparaturlackierung) eingesetzt. Selbstverständlich können die Beschichtungsmittel neben der Applikation auf den unterschiedlichsten Metallen auch auf andere Substrate, wie beispielsweise Holz, Papier, Kunststoffe, mineralische Untergründe o.ä. appliziert werden. Sie sind ferner auch im Bereich der Beschichtung von Verpackungsbehältern sowie im Bereich der Beschichtung von Folien für die Möbelindustrie u.ä. einsetzbar.

[0062] Zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bevorzugt auf grundierte oder mit einem Basislack beschichtete Metallbleche bzw. Metallbänder appliziert. Als Grundierungen können die üblicherweise eingesetzten Grundierungen verwendet werden. Als Basislack kommen sowohl konventionelle als auch wäßrige Basislacke zum Einsatz. Ferner ist es auch möglich, die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel auf Metallsubstrate zu applizieren, die zunächst mit einer Elektrotauchlackierung und anschließend mit einer Funktionsschicht und naß-innaß mit einem Basislack beschichtet wurden. Bei den genannten Verfahren ist es allerdings im allgemeinen erforderlich, daß der Basislack und der Füller bzw. die Funktionsschicht vor Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eingebrannt werden.

[0063] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem

(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche angebracht wird,

(2) die Basislacksschicht getrocknet oder vernetzt wird,

(3) auf der so erhaltenen Basislacksschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Decklacksschicht gehärtet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack ein erfindungsgemäßes Beschichtungsmittel eingesetzt wird.

[0064] Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel dabei als Decklack zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung im Bereich der Kraftfahrzeug-Serien- und/oder Kraftfahrzeug-Reparaturlackierung von

Automobilkarossen und deren Teilen sowie Lkw-Aufbauten u.ä.

[0065] Die Härtung der Lackfilme erfolgt mittels Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z.B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984) und bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

[0066] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Dabei bedeuten alle Teile Gewichtsteile, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

Beispiele 1 bis 4

[0067] Aus den in Tabelle 1 angegebenen Komponenten werden unter intensivem Rühren mittels eines Dissolvers oder eines Rührers die Beschichtungsmittel 1 bis 4 hergestellt. Von diesen Klarlacken 1 bis 4 wurde jeweils ein freier, über Polypropylen applizierter Film mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ hergestellt und mittels DMTA untersucht. Die Aushärtung des Film erfolgt dabei mit 2 Hg-UV-Lampen. Die eingestrahlte Dosis beträgt ca. 1800 mJ/cm^2 . Von den homogenen, ausgehärteten freien Filmen wurden mittels DMTA-Messungen die viskoelastischen Kenngrößen ermittelt. Das so ermittelte Speichermodul E' im gummielastischen Bereich und der Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20°C sind jeweils in Tabelle 2 angegeben.

[0068] Ferner wurde von diesen Beschichtungsmitteln der Beispiele 1 bis 4 die Kratzfestigkeit der ausgehärteten Beschichtung mit Hilfe des BASF Bürstentests über Messung des Glanzabfalls bestimmt. Hierzu wurde das jeweilige Beschichtungsmittel auf ein Metallblech, das zuvor mit einer handelsüblichen Elektrotacklackierung der Firma BASF Lacke + Farben AG, Münster (Schichtdicke $18 - 22 \mu\text{m}$), mit dem handelsüblichen Füller Ecoprime 130 der Firma BASF Lacke + Farben AG, Münster (eingebrannt 30 min 130°C ; Trockenfilmschichtdicke $35 - 40 \mu\text{m}$) und mit einem handelsüblichen wäßrigen Basislack der Firma BASF Lacke + Farben AG, Münster (eingebrannt 30 min 130°C ; Trockenfilmschichtdicke $20 - 25 \mu\text{m}$) beschichtet wurde, mit einer Trockenfilmschichtdicke von $40 - 45 \mu\text{m}$ appliziert und mittels UV-Strahlung gehärtet (eingestrahlte Energie 1800 mJ/cm^2).

[0069] Von diesem Gesamtaufbau wurde mittels des BASF Bürstentests die Kratzfestigkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben. Ferner sind in Tabelle 2 auch die Polierbarkeit, die Säure/Base-Beständigkeit, die Lagerstabilität und die Überlackierbarkeit mit sich selbst angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

1. Herstellung eines Acrylatharzes

[0070] In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 41 ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler werden 758 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von $158^\circ\text{C} - 172^\circ\text{C}$ eingewogen. Das Lösemittel wird auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C werden eine Monomermischung aus 1108 g Ethylhexylacrylat, 55 g Styrol, 404 g 4-Hydroxybutylacrylat und 16 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 63 g t-Butylperethylhexanoat in 95 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wird gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wird die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 62% (bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C), eine Säurezahl von 9 und eine Viskosität von 21 dPas (gemessen an einer 60%igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI-Platte-Kegel Viskosimeters bei 23°C).

2. Herstellung eines blockierten Isocyanates 1

[0071] In die obenbeschriebene Apparatur, ausgestattet mit einem Dosiergefäß und einem Rückflußkühler werden 504,0 g eines handelsüblichen Isocyanurattrimers des Hexamethylen-diisocyanats und 257,2 g des obenbeschriebenen aromatischen Lösemittels eingewogen. Die Lösung wird auf 50°C erwärmt. Dann wird aus dem Dosiergefäß eine Mischung aus 348,0 g Diethylmalonat, 104,0 g Acetessigsäureethylester und 2,5 g einer 50 %-igen Lösung von Natrium-p-dodecylphenolat in Xylol in einem Zeitraum von 2 Stunden so in die Lösung dosiert, daß die Temperatur 70°C nicht überschreitet. Es wird dann langsam auf 90°C erhitzt und diese Temperatur für 6 Stunden gehalten. Dann werden weitere 2,5 g Natrium-p-dodecylphenolatlösung zugegeben und es wird so lange bei 90°C gehalten, bis der Gehalt an NCO-Gruppen im Reaktionsgemisch 0,48 % erreicht hat. Dann werden 35,1 g n-Butanol zugegeben. Die erhaltene Lösung hat einen nichtflüchtigen Anteil von 59,6 % (gemessen in einem Umluftofen 60 min. bei 130°C) und eine Viskosität von 590 mPaUs, gemessen in einem ICI-Platte-Kegel-Viskosimeter bei 23°C .

3. Herstellung eines blockierten Isocyanates 2

[0072] Die Herstellung des blockierten Isocyanates 2 erfolgt analog zur Herstellung des blockierten Isocyanates 1 mit dem einzigen Unterschied, daß anstelle von 504,0 g des Hexamethyldiisocyanat-Trimeren nun 666,1 g eines handelsüblichen Isocyanuratrimeren des Isophorondiisocyanats eingesetzt werden.

4. Herstellung eines transparenten Decklackes

[0073] Der transparente Decklack wird hergestellt, indem man Acrylatharz, Isocyanat 1, Isocyanat 2 und Aminoplastharz in der nachfolgend genannten Reihenfolge einwiegt und durch Rühren mit einem Laborturbinenrührer gut mischt, dann die erste Menge Xylol zugibt und ebenfalls gut einrührt. Der UV-Absorber und der Radikalfänger werden mit (der zweiten Menge) Xylol separat vorgemischt bis sie vollständig gelöst sind und dann dem ersten Teil der Formulierung zugefügt und ebenfalls gut eingerührt. Dann werden n-Butanol und das Verlaufsmittel zugegeben und gut eingemischt. Der erhaltene Lack wird gegebenenfalls für die Applikation mit Xylol auf eine Viskosität von 23 sec, gemessen im DIN-4 Becher bei 20°C, eingestellt.

38,5 Teile Acrylatharz
 28,6 Teile Setamine US-138, handelsübliches Melaminharz
 3,6 Teile Isocyanat 1
 4,0 Teile Isocyanat 2
 9,8 Teile Xylol
 1,7 Teile UV-Absorber auf Basis Benzotriazol
 1,5 Teile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis eines sterisch gehinderten Amins
 5,3 Teile Xylol
 5,0 Teile Butanol
 2,0 Teile Verlaufsmittel (5-%ige Lösung eines mit Polyether substituierten Polydimethylsiloxans in Xylol)

[0074] Analog zu Beispiel 1 wurde von diesem Beschichtungsmittel V1 ein homogener freier, über Polypropylen applizierter Film mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ hergestellt und mittels DMTA untersucht (Aushärtebedingungen 20 min/140°C).

[0075] Die so ermittelten Werte des Speichermoduls E' im gummielastischen Bereich und des Verlustfaktors $\tan \delta$ bei 20 °C sind in Tabelle 2 dargestellt.

[0076] In Tabelle 2 sind außerdem auch die Lagerstabilität des Beschichtungsmittels sowie die Ergebnisse der Prüfung der ausgehärteten Beschichtung bezüglich der Polierbarkeit, Feuchteresistenz, Säure/Base-Beständigkeit und Überlackierbarkeit angegeben.

[0077] Ferner wurde von diesem Beschichtungsmittel V1 die Kratzfestigkeit der ausgehärteten Beschichtung analog zu Beispiel 1 mit Hilfe des BASF Bürstentests über Messung des Glanzabfall bestimmt. Hierzu wurde das Beschichtungsmittel V1 auf das in Beispiel 1 beschriebene, mit einer Elektrotauchlackierung, Füller und einem Basislack versehene Metallblech mit einer Trockenfilmschichtdicke von 40 - 45 μm appliziert und zusammen mit dem Basislack thermisch gehärtet (20 min 140°C). Von diesem Gesamtaufbau wurde dann mittels des BASF Bürstentests die Kratzfestigkeit bestimmt. Die ermittelten ΔGlanz -Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 2

[0078] Es wird analog Beispiel 1 der EP-A-540 884 ein Beschichtungsmittel V2 aus folgenden Komponenten unter intensivem Rühren mittels eines Dissolvers oder eines Rührers hergestellt:

44,5 Teile	Novacure 3200 (aliphatisches Epoxyacrylat von Interorgana)
32,2 Teile	Ebecryl 264 (aliphatisches Urethanacrylat von UCB)
3,0 Teile	Irgacure 184 (Photoinitiator von CIBA GEIGY)
10,0 Teile	Dirpopylenglykoldiacrylat
10,0 Teile	Trimethylolpropantriacyrlat
0,3 Teile	Ebecryl 350 (Siliconacrylat von UCB)

[0079] Analog zu Beispiel 1 wurde von diesem Beschichtungsmittel V2 ein freier, über Polypropylen applizierter Film mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ hergestellt, mittels UV-Strahlung gehärtet (eingestrahlte Energie 1800 mJ/cm^2) und mittels DMTA untersucht. Die so ermittelten Werte des Speichermoduls E' im gummielastischen Bereich und des

Verlustfaktors $\tan\delta$ bei 20 °C sind in Tabelle 2 dargestellt.

[0080] In Tabelle 2 ist außerdem das Ergebnis der Prüfung der ausgehärteten Beschichtung bezüglich der Überlackierbarkeit angegeben.

[0081] Ferner wurde von diesem Beschichtungsmittel V2 die Kratzfestigkeit der ausgehärteten Beschichtung analog zu Beispiel 1 mit Hilfe des BASF Bürstentests über Messung des Glanzabfall bestimmt. Hierzu wurde das Beschichtungsmittel V2 auf das in Beispiel 1 beschriebene, mit einer Elektrottauchlackierung, Füller und einem Basislack versehene Metallblech mit einer Trockenfilmschichtdicke von 40 - 45 μm appliziert und mittels UV-Strahlung gehärtet (eingestrahle Energie 1800 mJ/cm^2). Von diesem Gesamtaufbau wurde dann mittels des BASF Bürstentests die Kratzfestigkeit bestimmt. Die ermittelten ΔGlanz -Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 3

1. Herstellung eines Acrylatharzes

[0082] In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4l ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler werden 879 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158°C - 172°C eingewogen. Das Lösemittel wird auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C werden eine Initiatormischung 1 aus 87 g des obenbeschriebenen aromatischen Lösemittelgemisches und 87 g t-Butylperoctoat innerhalb von 4,75 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. 15 Minuten nach Beginn der Zugabe der Initiatormischung wird eine Monomermischung aus 819 g -Butylmethacrylat, 145 g Methylmethacrylat und 484 g Hydroxiisopropylmethacrylat innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Nach Beendigung der Initiatordosierung wird die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 60% (bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C) und eine OH-Zahl von 130 (Bezogen auf Feststoffgehalt).

2. Herstellung eines Isocyanat

[0083] 23 g eines handelsüblichen 90%igen Isocyanurattrimeren des Hexamethylendiisocyanats und 64 g eines handelsüblichen 70%igen Isocyanurattrimeren des Isophorondiisocyanats werden mit 6,5 g Butylacetat und 6,5 g des obenbeschriebenen aromatischen Lösemittelgemisches gut vermischt.

3. Herstellung eines transparenten Decklackes

[0084] Der transparente Decklack wird hergestellt, indem man das Acrylatharz einwiegt und durch Rühren mit einem Laborturbinenrührer gut mischt, dann die Lösemittel außer Xylol und das Verlaufsmittel zugibt und ebenfalls gut einrührt. Der UV-Absorber und der Radikalfänger werden mit Xylol separat vorgemischt bis sie vollständig gelöst sind und dann dem ersten Teil der Formulierung zugefügt und ebenfalls gut eingerührt. Das Isocyanat wird erst kurz vor der Applikation zugegeben. Der erhaltene Lack wird gegebenenfalls für die Applikation mit Xylol auf eine Viskosität von 23 sec, gemessen im DIN-4 Becher bei 20°C, eingestellt.

78,0 Teile Acrylatharz
35,0 Teile Isocyanat
8,0 Teile Butylglykolacetat
5,5 Teile Butylacetat
1,5 Teile UV-Absorber auf Basis Benzotriazol
1,0 Teile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis eines sterisch gehinderten Amins
3,0 Teile Xylol
3,0 Teile Verlaufsmittel (5-%ige Lösung eines mit Polyether substituierten Polydimethylsiloxans in Xylol)

[0085] Analog zu Beispiel 1 wurde von diesem Beschichtungsmittel V3 ein freier, über Polypropylen applizierter Film mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ hergestellt und mittels DMTA untersucht (Aushärtebedingungen 20 min/140 °C).

[0086] Die so ermittelten Werte des Speichermoduls E' im gummielastischen Bereich und des Verlustfaktors $\tan\delta$ bei 20 °C sind in Tabelle 2 dargestellt.

[0087] In Tabelle 2 sind außerdem auch die Lagerstabilität des Beschichtungsmittels V3 sowie die Ergebnisse der Prüfung der ausgehärteten Beschichtung bezüglich der Polierbarkeit, Feuchteresistenz und Chemikalienbeständigkeit angegeben.

[0088] Ferner wurde von diesem Beschichtungsmittel V3 die Kratzfestigkeit der ausgehärteten Beschichtung analog zu Beispiel 1 mit Hilfe des BASF Bürstentests über Messung des Glanzabfall bestimmt. Hierzu wurde das Beschich-

tungsmittel V3 auf das in Beispiel 1 beschriebene, mit einer Elektrotacklackierung, Füller und einem Basislack versehene Metallblech mit einer Trockenfilmschichtdicke von 40 - 45 µm appliziert und zusammen mit dem Basislack thermisch gehärtet (20 min 140°C). Von diesem Gesamtaufbau wurde dann mittels des BASF Bürstentests die Kratzfestigkeit bestimmt. Die ermittelten ΔGlanz-Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 dargestellt.

Zusammenfassung der Prüfergebnisse:

[0089] Die hohe Kratzfestigkeit des auf Kratzfestigkeit optimierten konventionellen Klarlackes (Vergleichsbeispiel 1) wird mit einem frühen Anstieg des $\tan\delta$ -Wertes erreicht. Dieses ist jedoch mit anderen Nachteilen, wie z.B. einer geringeren Lagerstabilität, schlechten Polierbarkeit und schlechten Chemikalienbeständigkeit, verbunden.

[0090] Das Beschichtungsmittel des Vergleichsbeispiels V2 zeichnet sich durch einen hohen $\tan\delta$ -Wert bei 20 °C und durch eine gute Kratzfestigkeit, aber gleichzeitig durch eine schlechte Überlackierbarkeit aus.

[0091] Der sehr kratzempfindliche Zweikomponenten-Klarlack (Vergleichsbeispiel 3), der sich aber gleichzeitig durch eine gute Säurebeständigkeit auszeichnet, weist demgegenüber einen späten Anstieg des $\tan\delta$ -Wertes und einen niedrigen Wert des Speichermoduls E' im gummielastischen Bereich auf.

[0092] Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel zeichnet sich im Vergleich zu dem auf Kratzfestigkeit optimierten konventionellen Klarlack des Vergleichsbeispiels 1 durch einen höheren Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,6}$ Pa sowie einen späteren Anstieg des Verlustfaktors $\tan\delta$ und einem entsprechend niedrigen $\tan\delta$ -Wert bei 20 °C aus. So ist die Bereitstellung eines Beschichtungsmittels möglich, das zu Beschichtungen mit einer hervorragenden Kratzfestigkeit (z.B. geringe oder keinerlei Verkratzung im BASF-Bürstentest, Δ Glanz kleiner gleich 8, verbesserte Kratzfestigkeit im AMTEC Bürstentest) bei einer gleichzeitig guten Polierbarkeit sowie guten Chemikalien- und Feuchteresistenz führt. Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel durch eine im Vergleich zu dem auf Kratzfestigkeit optimierten konventionellen Klarlackes des Vergleichsbeispiels 1 verbesserte Lagerstabilität aus.

Tabelle 1:

Zusammensetzung der Beschichtungsmittel der Beispiele 1 bis 4				
Beispiel	1	2	3	4
Viaktin ¹⁾	76,0	-	-	-
Larom 8777 ²⁾	-	41,6	-	-
Larom.PO84F ³⁾	-	10,0	-	-
Ebec. 5129 ⁴⁾	-	10,0	-	-
Urethan ⁵⁾	-	-	-	76,0
V94/504-2 ⁶⁾	-	-	50,0	-
HDDA ⁷⁾	20,0	31,9	45,0	20,0
Irg. 184 ⁸⁾	4,0	-	-	4,0
Irg. 500 ⁹⁾	-	4,0	-	-
Gen.MBF ¹⁰⁾	-	-	4,0	-
Add. ¹¹⁾	-	2,0	-	-

Erläuterungen zu Tabelle 1:

1): Viaktin VTE 6160, handelsübliches aliphatisches, hexafunktionelles Urethanacrylat der Firma Vianova

2): Laromer® 8777, handelsübliches difunktionelles Epoxyacrylat der Firma BASF AG

3): Laromer® PO84F, handelsübliches aminmodifiziertes, Polyetheracrylat der Firma BASF AG

4): Ebecryl® 5129, handelsübliches aliphatisches, hexafunktionelles Urethanacrylat der Firma UCB

5): aliphatisches Urethandiacylat der Firma BASF AG auf Basis Laromer® 8861, aber gelöst in Hexandioldiacrylat anstelle von Dipropylenglykoldiacrylat

6): V94/504-2, aliphatisches, difunktionelles Urethanacrylat der Firma Bayer AG

7): Hexandioldiacrylat

8): Irgacure® 184 der Firma Ciba Geigy, handelsüblicher Photoinitiator

9): Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, handelsüblicher Photoinitiator

10): Genocure® MBF der Firma Rahn, handelsüblicher Photoinitiator

11): 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

EP 0 964 751 B1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Zusammensetzung der Beschichtungsmittel der Beispiele 1 bis 4				
Beispiel	1	2	3	4
Byk 333 ¹²⁾	-	0,5	-	-
Byk 306 ¹³⁾	-	-	1,0	-
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0

12): Byk 333, handelsübliches Slip-Additiv auf Siloxan-Basis

13): Byk 306, handelsübliches Slip-Additiv auf Siloxan-Basis

Tabelle 2: Prüfergebnisse der Beschichtungen der Beispiele 1 bis 4 und der Vergleichsbeispiele V1 bis V3

Beisp.	log E' (E' in Pa)	tan δ (20 °C)	Δ Glanz	Polierbarkeit	Feucht.-resist.	Chemik.-best.	Lagerst.	Überl.
1	8,37	0,05	0	O	O	O- Δ	O	Δ
2	8,34	0,05	3	O	O	O- Δ	O	Δ
3	8,25	0,06	6	O	O	O- Δ	O	Δ
4	7,7	0,07	8	O	O	O- Δ	O	Δ
V1	7,0	0,39	6	Δ	Δ	Δ	Δ	O
V2	7,69	0,11	4,5	-	-	-	-	X
V3	7,1	0,04	48	O	O	O	O	O

Notenskala:

O: sehr gut
O- Δ : gut
 Δ : befriedigend
X: mangelhaft

Erläuterungen zu Tabelle 2:

ΔGlanz: Differenz zwischen dem Glanzwert vor und direkt nach Belastung mit dem BASF-Bürstentest

Polierbarkeit: visuelle Beurteilung der Lackoberfläche nach Polieren mit Polierpaste bezüglich des Auftretens von Schleifspuren

Feuchteresistenz: gemessen mit Hilfe des Konstantklimatests durch Lagerung über 10 Tage bei 40 °C und 100 % relativer Luftfeuchte

Chemikalienresistenz: gemessen mit Hilfe des obenbeschriebenen BART Tests

Lagerstabilität: Prüfung der Viskosität des Beschichtungsmittels als Auslaufviskosität im DIN 4 Becher bei 23 °C nach der Lagerung 8 Wochen bei 50 °C; gute Lagerstabilität bedeutet keinen nennenswerten Anstieg der Viskosität nach Lagerung

Überlackierbarkeit: visuelle Beurteilung und Beurteilung mit Hilfe der Gitterschnittprüfung der Überlackierbarkeit mit sich selbst

Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** es im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,6}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen-Thermo-Analyse an freien Filmen mit einer Schichtdicke von 40 ± 10 µm gemessen worden sind.
2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmittel im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{8,0}$ Pa, bevorzugt von mindestens $10^{8,3}$ Pa, und/oder einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,06 aufweist.
3. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmittel im ausgehärteten Zustand eine solche Kratzfestigkeit aufweist, daß der Delta-Glanz-Wert nach dem BASF-Bürstentest des ausgehärteten, über einem Basislack applizierten Beschichtungsmittels maximal 8, bevorzugt maximal 4 und besonders bevorzugt 0 beträgt.
4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmittel mittels UV- oder Elektronen-Strahlung härtbar ist.
5. Beschichtungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmittel bei 23 °C eine Viskosität von weniger als 100 s, bevorzugt weniger als 80 s, Auslaufzeit im DIN 4 aufweist.
6. Beschichtungsmittel nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmittel als Bin-

demittel ein oder mehrere Polyester(meth)acrylate und/oder Polyurethan(meth)acrylate enthält und/oder daß das eingesetzte Bindemittel im wesentlichen silikonfrei ist.

7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Reaktiwerdünner ein oder mehrere Mono- und/oder Diacrylate enthält.

8. Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Beschichtungsmittel eingesetzt wird, das nach Aushärtung ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,6}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien Filmen mit einer Schichtdicke von 40 ± 10 µm gemessen worden sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmittel im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{8,0}$ Pa, bevorzugt von mindestens $10^{8,3}$ Pa, und/oder einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,06 aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmittel im ausgehärteten Zustand eine solche Kratzfestigkeit aufweist, daß der Delta-Glanz-Wert nach dem BASF-Bürstentest des ausgehärteten, über einem Basislack applizierten Beschichtungsmittels maximal 8, bevorzugt maximal 4 und besonders bevorzugt 0 beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmittel mittels UV- oder Elektronen-Strahlung härtbar ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmittel bei 23 °C eine Viskosität von weniger als 100 s, bevorzugt weniger als 80 s, Auslaufzeit im DIN 4 aufweist.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beschichtungsmittel als Bindemittel ein oder mehrere Polyester(meth)acrylate und/oder Polyurethan(meth)acrylate enthält und/oder daß das eingesetzte Bindemittel im wesentlichen silikonfrei ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Reaktivverdünner ein oder mehrere Mono- und/oder Diacrylate enthält.

15. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem

(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche angebracht wird,

(2) die Basislackschicht getrocknet oder vernetzt wird,

(3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Decklackschicht gehärtet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack ein Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 eingesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor eingesetzt wird.

Claims

1. A coating composition which in the cured state has a storage modulus E' in the rubber-elastic range of at least $10^{7,6}$ Pa and a loss factor $\tan\delta$ at 20°C of not more than 0.10, the storage modulus E' and the loss factor having been measured by dynamic mechanical thermoanalysis on free films having a film thickness of 40 ± 10 µm.

2. A coating composition as claimed in claim 1 wherein the coating composition in the cured state has a storage

modulus E' in the rubber-elastic range of at least $10^{8.0}$ Pa, preferably of at least $10^{8.3}$ Pa, and/or a loss factor $\tan\delta$ at 20°C of not more than 0.06.

3. A coating composition as claimed in claim 1 or 2 wherein the coating composition in the cured state has a scratch resistance such that the delta gloss value following the BASF brush test of the cured coating composition applied over a basecoat is not more than 8, preferably not more than 4 and, with particular preference, is 0.

4. A coating composition as claimed in any of claims 1 to 3 wherein the coating composition is curable by means of UV radiation or electron beams.

5. A coating composition as claimed in claim 4 wherein the coating composition has a viscosity at 23°C of less than 100 s, preferably less than 80 s, efflux time in the DIN 4 cup.

6. A coating composition as claimed in claim 4 or 5 wherein the coating composition comprises one or more polyester (meth)acrylates and/or polyurethane (meth)acrylates as binders and/or wherein the binder employed is substantially silicone-free.

7. A coating composition as claimed in any of claims 4 to 6 which comprises one or more mono- and/or diacrylates as reactive diluents.

8. A process for producing scratch-resistant coatings, which comprises employing a coating composition which after curing has a storage modulus E' in the rubber-elastic range of at least $10^{7.6}$ Pa and a loss factor $\tan\delta$ at 20°C of not more than 0.10, the storage modulus E' and the loss factor having been measured by dynamic mechanical thermoanalysis on free films having a film thickness of 40 ± 10 μm .

9. A process as claimed in claim 8, wherein the coating composition in the cured state has a storage modulus E' in the rubber-elastic range of at least $10^{8.0}$ Pa, preferably of at least $10^{8.3}$ Pa, and/or a loss factor $\tan\delta$ at 20°C of not more than 0.06.

10. A process as claimed in claim 8 or 9, wherein the coating composition in the cured state has a scratch resistance such that the delta gloss value following the BASF brush test of the cured coating composition applied over a basecoat is not more than 8, preferably not more than 4 and, with particular preference, is 0.

11. A process as claimed in any of claims 8 to 10, wherein the coating composition is curable by means of UV radiation or electron beams.

12. A process as claimed in claim 11, wherein the coating composition has a viscosity at 23°C of less than 100 s, preferably less than 80 s, efflux time in the DIN 4 cup.

13. A process as claimed in claim 11 or 12, wherein the coating composition comprises one or more polyester (meth)acrylates and/or polyurethane (meth)acrylates as binders and/or wherein the binder employed is substantially silicone-free.

14. A process as claimed in any of claims 11 to 13, which comprises one or more mono- and/or diacrylates as reactive diluents.

15. A process for producing multicoat finishes, in which

(1) a pigmented basecoat is applied to the substrate surface,

(2) the basecoat film is dried or crosslinked,

(3) a transparent topcoat is applied atop the resultant basecoat film, and then

(4) the topcoat film is cured,

which comprises using a coating composition as claimed in any of claims 1 to 7 as the topcoat.

16. A process as claimed in claim 15, which is used to produce multicoat finishes in the automotive sector.

Revendications

1. Composition de revêtement, **caractérisée en ce qu'elle** présente à l'état durci un module de mémoire E' dans le domaine élastique, d'au moins $10^{7,6}$ Pa et un facteur de perte $\tan\delta$ à 20°C d'au maximum 0,10, le module de mémoire E' et le facteur de perte ayant été mesurés par la thermo-analyse dynamique-mécanique sur des feuillets libres ayant une épaisseur de couche de $40 \pm 10 \mu\text{m}$.
2. Composition de revêtement selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la composition de revêtement présente à l'état durci un module de mémoire E' dans le domaine élastique d'au moins $10^{8,0}$ Pa, de préférence d'au moins $10^{8,3}$ Pa, et/ou un facteur de perte $\tan\delta$ à 20°C d'au maximum 0,06.
3. Composition de revêtement selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la composition de revêtement présente à l'état durci une résistance à la rayure telle que la valeur de la différence (Δ) de brillant après l'essai aux brosses BASF de la composition de revêtement durcie, appliquée sur une peinture de base, est égale au maximum à 8, de préférence au maximum à 4, et, de façon particulièrement préférée, égale à 0.
4. Composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la composition de revêtement est durcissable par rayonnement UV ou par faisceau d'électrons.
5. Composition de revêtement selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** la composition de revêtement présente à 23°C une viscosité de moins de 100 s, de préférence de moins de 80 s, de temps d'écoulement dans le godet DIN 4.
6. Composition de revêtement selon la revendication 4 ou 5, **caractérisée en ce que** la composition de revêtement contient en tant que liant un ou plusieurs polyester(méth)acrylates et/ou polyuréthane(méth)acrylates et/ou **en ce que** le liant utilisé est pratiquement exempt de silicone.
7. Composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** contient en tant que diluant réactif un ou plusieurs mono- et/ou diacrylates.
8. Procédé pour la production de revêtements résistants à la rayure, **caractérisé en ce qu'on** utilise une composition de revêtement qui, après durcissement, présente un module de mémoire E' dans le domaine élastique d'au moins $10^{7,6}$ Pa et un facteur de perte $\tan\delta$ à 20°C d'au maximum 0,10, le module de mémoire E' et le facteur de perte ayant été mesurés par la thermo-analyse dynamique-mécanique sur des feuillets libres ayant une épaisseur de couche de $40 \pm 10 \mu\text{m}$.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la composition de revêtement à l'état durci présente un module de mémoire E' dans le domaine élastique d'au moins $10^{8,0}$ Pa, de préférence d'au moins $10^{8,3}$ Pa, et/ou un facteur de perte $\tan\delta$ à 20°C d'au maximum 0,06.
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce que** la composition de revêtement présente à l'état durci une résistance à la rayure telle que la valeur de la différence (Δ) de brillant selon l'essai aux brosses BASF de la composition de revêtement durcie, appliquée sur une peinture de base est d'au maximum 8, de préférence d'au maximum 4, et, de façon particulièrement préférée, égale à 0.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** la composition de revêtement est durcissable par rayonnement UV ou par faisceau d'électrons.
12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la composition de revêtement présente à 23°C une viscosité de moins de 100 s, de préférence de moins de 80 s, de temps d'écoulement dans le godet DIN 4.
13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce que** la composition de revêtement contient en tant que liant un ou plusieurs polyester(méth)acrylates et/ou polyuréthane(méth)acrylates et/ou **en ce que** le liant utilisé est pratiquement exempt de silicone.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, **caractérisé en ce que** la composition de revêtement contient en tant que diluant réactif un ou plusieurs mono- et/ou diacrylates.

15. Procédé pour la production de revêtements de peinture multicouches, dans lequel

- (1) une peinture de base pigmentée est appliquée à la surface d'un subjectile,
- (2) la couche de peinture de base est séchée ou réticulée,
- (3) un vernis transparent de finition est appliqué sur la couche de peinture de base ainsi obtenue, et ensuite
- (4) la couche de vernis de finition est durcie,

caractérisé en ce qu'on utilise en tant que vernis de finition, une composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce qu'on** l'utilise pour la production de revêtements de peinture multicouches dans le secteur de l'automobile.