(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 417 040 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
**21.12.2005 Patentblatt 2005/51**

(21) Anmeldenummer: **02730277.7**

(22) Anmeldetag: **24.05.2002**

(51) Int Cl.[7]: **B05D 7/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
**PCT/EP2002/005707**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
**WO 2002/096572 (05.12.2002 Gazette 2002/49)**

(54) **WÄSSRIGE FUNKTIONS-BESCHICHTUNGSSTOFFE UND INTEGRIERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FARB- UND/ODER EFFEKTGEBENDER MEHRSCHICHTLACKIERUNGEN**

AQUEOUS FUNCTIONAL COATING MATERIAL AND INTEGRATED METHOD FOR PRODUCTION OF COLOURED OR EFFECT-GENERATING MULTI-LAYER COATINGS

MATIERES D'ENDUCTION FONCTIONNELLES AQUEUSES ET PROCEDE INTEGRE DE PRODUCTION DE PEINTURES MULTICOUCHES PRODUISANT UNE COULEUR ET / OU UN EFFET

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **28.05.2001 DE 10124576**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
**12.05.2004 Patentblatt 2004/20**

(73) Patentinhaber: **BASF Coatings AG**
**48165 Münster (DE)**

(72) Erfinder: **SAPPER, Ekkehard**
**97222 Rimpar (DE)**

(74) Vertreter: **Fitzner, Uwe**
**Dres. Fitzner & Münch**
**Rechts- und Patentanwälte**
**Hauser Ring 10**
**40878 Ratingen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 657 513**
**WO-A-99/03595**
**DE-A- 19 930 067**
**US-A- 6 093 497**

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 1 417 040 B1

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues integriertes Naß-in-naß-Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, die mindestens eine Funktionsschicht und mindestens eine farb- und/oder effektgebende Unidecklackierung oder alternativ mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und mindestens eine Klarlackierung enthalten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung neue wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe für die Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen.

**[0002]** Unter integrierten Naß-in-naß-Verfahren werden Beschichtungsverfahren verstanden, bei denen mindestens zwei unterschiedliche Beschichtungsstoffe in mindestens zwei Schichten übereinander appliziert, wobei die untere Schicht oder die unteren Schichten lediglich getrocknet, indes nicht vollständig vernetzt werden, wonach man die Schichten gemeinsam härtet

**[0003]** Integrierte Naß-in-naß-Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, die mindestens eine Funktionsschicht und mindestens eine farb- und/oder effektgebende Unidecklacklerung oder alternativ mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und mindestens eine Klarlackierung enthalten, sind bekannt. Bei diesen integrierten Verfahren

(1) appliziert man wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe auf grundierte oder ungrundierte Substrate, wonach man

(2) die resultierenden Schichten der wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe, ohne sie vollständig zu härten, trocknet,

(3) beschichtet man die getrockneten Schicht (2) mit Wasserbasislacken, wonach man

(4) die resultierenden Wasserbasislackschichten (3), ohne sie vollständig zu härten, mit Klarlacken beschichtet, wonach man

(5) die Schichten (2), (3) und (4) gemeinsam härtet, wodurch die Funktionsschichten, die farb- und/oder effektgebenden Basislackierungen und die Klarlackierungen resultieren.

**[0004]** Beispielhaft wird auf die deutsche Patentanmeldung DE 44 38 504 A 1 verwiesen.

**[0005]** Die hierbei verwendeten wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe sind physikalisch härtbar und enthalten als Bindemittel ein wasserverdünnbares Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 10 bis 60 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4.000 bis 25.000. Das Polyurethanharz ist herstellbar, indem aa) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen, bb) ein Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten, cc) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und ggf. dd) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400 oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen miteinander umgesetzt werden und das entstandende Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird. Die wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe enthalten desweiteren Pigmente und/oder Füllstoffe, wobei das Verhältnis von Bindemittel zu Pigment zwischen 0,5:1 und 1,5:1 liegt. Außerdem können sie Aminoplastharze oder Polyisocyanate in untergeordneten Mengen enthalten.

**[0006]** Die bekannten wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe gestatten die Herstellung besonders dünner Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten, ohne daß ein Verlust der Steinschlagbeständigkeit oder eine Verschlechterung der Abdeckung der Unebenheiten des grundierten Substrats eintreten. Das bekannte Naß-in-naß-Verfahren ist daher wirtschaftlich und ökologisch besonders günstig.

**[0007]** Nachteilig ist, daß das bekannte Naß-in-naß-Verfahren auf die Verwendung eines speziellen Polyurethan-Typs beschränkt ist und daher in dieser Hinsicht keine Alternativen bietet. Dennoch ist man wegen der zahlreichen wirtschaftlichen, ökologischen und technischen Vorteile, die die aus der DE 44 38 504 A 1 bekannten wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe und das hiermit ermöglichte Naß-in-naß-Verfahren bieten, bestrebt, die üblichen und bekannten sogenannten Einbrennfüller durch die wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe zu ersetzen.

**[0008]** Diese Substitution ist aber nicht ohne weiteres möglich, weil bei der Herstellung der farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen gemäß der DE 44 38 504 A 1 häufig eine Effekt- und/oder Farbtonverschiebung gegenüber den farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen eintritt, bei deren Herstellung ein und dieselben Wasserbasislacke auf eingebrannte Füllerlackierungen (vgl. z. B. die deutsche Patentanmeldung DE 199 30 552 A 1) appliziert und hierauf gehärtet wurden. Dies verhindert auch die Verwendung ein und derselben Wasserbasislacke in den beiden Verfahren in einem Betrieb.

**[0009]** Ein weiteres integriertes Naß-in-naß-Verfahren ist aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 871 552 A 1 bekannt. Bei diesem bekannten integrierten Verfahren wird

(A) auf eine mit einem wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoff (i) beschichtete Substratoberfläche ein Wasserbasislack (ii), der als filmbildendes Mittel eine wäßrige Polymerdispersion enthält, aufgebracht,

(B) auf die in Stufe (A) erhaltene Schicht ein geeigneter Klarlack aufgebracht und

(C) die Schicht aus dem wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoff (i) und die Schicht aus dem Wasserbasislack (ii) zusammen mit der Klarlackschicht eingebrannt,

wobei der Wasserbasislack (ii) eine wäßrige Polymerdispersion enthält, enthaltend

(x) ein (Meth)Acrylatcopolymerisat auf Basis von 30 bis 60 Gew.% $C_1$-$C_8$-Alkyl(meth)acrylat- Monomeren, 30 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 0,5 bis 10 Gew.-% (Meth)acrylsäure und

(y) einen nicht- assoziativ wirkenden Verdicker, der ein (Meth)Acrylatcopolymerisat auf ($C_1$-$C_6$)-Basis von Alkyl (meth)acrylat und (Meth)acrylsäure enthält.

**[0010]** Die nach diesen integrierten Verfahren hergestellten farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen lassen sich sehr gut reparieren, und die Zusammensetzung der Funktions-Beschichtungsstoffen (i) ist auch nicht stofflich eingeschränkt. Allerdings gilt dies nicht für die Wasserbasislacke (ii), bei denen es sich obligatorisch um wäßrige Dispersionen von (Meth)Acrylatcopolymerisaten auf der Basis der Bestandteil (x) und (y) handelt. Nur dadurch wird gewährleistet, daß auch Klarlackierungen auf der Basis von Pulverslurry-Klarlacken für die Herstellung der Mehrschichtlackierungen eingesetzt werden können, ohne daß es zur Rißbildung ("mud cracking") kommt

**[0011]** Es besteht daher ein Bedarf nach einem Naß-in-naß-Verfahren, das die Vorteile des Standes der Technik aufweist, ohne dessen Nachteile zu zeigen und das es gestattet, ohne großen stofflichen, apparativen und verfahrenstechnischen Aufwand die Einbrennfüller zu substituieren, ohne daß hierbei eine Effekt- und/oder Farbtonverschiebung in den Wasserbasislackierungen eintritt.

**[0012]** Wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe, die mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan als Bindemittel sowie Pigmente enthalten, sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 14 896 A 1, DE 199 53 445 A 1, DE 199 53 203 A 1 oder DE 199 53 446 A 1 bekannt Sie können thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet werden. Die thermische Härtung kann durch Selbstvernetzung oder Fremdvernetzung erfolgen.

**[0013]** DE 199 14 896 A 1 lag die Aufgabe zugrunde, neue Polyurethandispersionen bereitzustellen, die keine oder nur noch eine sehr geringe Neigung zur Bildung von Koagulaten aufweisen.

**[0014]** DE 199 53 446 A 1 lag die Aufgabe zugrunde, neue olefinisch ungesättigte hydrophile oder hydrophobe Polyurethane bereitzustellen, die eine besonders hohe Pfropfaktivität aufweisen und in einfacher Weise erhältlich sind. Außerdem lag ihr die Aufgabe zugrunde neue Pfropfmischpolymerisate auf der Basis der neuen Polyurethane bereitzustellen.

**[0015]** Den Patentanmeldungen DE 199 53 445 A 1 und DE 199 53 2 03 A 1 lag im wesentlichen die Aufgabe zugrunde, wäßrige und nicht wäßrige selbstvernetzende Funktions-Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen auf Polyurethanbasis mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften bereitzustellen. Insbesondere sollen die selbstvernetzenden Funktions-Beschichtungsstoffe, insbesondere die wäßrigen selbsivernetzenden Funktions-Beschichtungsstoffe, speziell die setbstvernetzenden Wasserbasislacke, bei bei ihrer Verarbeitung im Naß-in-Naß-Verfahren auch bei der Verwendung von Pulverklarlack-Slurries keine Rißbildung (mud cracking) oder Kocher oder Nadelstichen hervorrufen. Dabei sollen die neuen Funktions-Beschichtungsstoffe eine sehr gute Lagerstabilität, hervorragende Applikationseigenschaften, wie einen sehr guten Verlauf und eine sehr geringe Läufemeigung auch bei hohen Schichtdicken zeigen. Die hiermit hergestellten Mehrschichtlackierungen sollen einen hervorragenden optischen Gesamteindruck sowie eine hohe Chemikalien-, Vergilbungs- und Witterungsbeständigkeit aufweisen. Nicht zuletzt soll keine Enthaftung der Schichten nach dem Wasserstrahltest mehr auftreten. Alle diese Vorteile sollen erzielt werden können, ohne daß eine Erhöhung der Emission organischer Verbindungen in Kauf genommen werden muß.

**[0016]** Die wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffen der DE 199 53 445 A 1, DE 199 53 203 A 1 oder DE 199 53 446 A 1 können unter anderem auch als Füller verwendet werden. Vorzugsweise werden sie aber als Wasserbasislacke verwendet. Ob und, wenn ja, inwieweit die bekannten wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe als Füller in der Lage sind, im Rahmen eines Naß-in-naß-Verfahrens übliche und bekannte Einbrennfüller zu substituieren, ohne daß dabei eine Effekt- und/oder Farbtonverschiebung eintritt, ist nicht bekannt. Außerdem enthalten die bekannten wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe kein separates, wasserlösliches und/oder -dispergierbares Vernetzungssystem, das in

und/oder auf der Matrix von nassen, trocknenden und/oder getrockneten Schichten aus den wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffen für sich selbst partiell oder vollständig vernetzt, bevor die Schichten insgesamt vollständig vernetzten. Den Patentanmeldungen lassen sich auch keine Hinweise entnehmen, die den Fachmann dazu anregen könnten, den wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffen ein solches System zusetzen.

**[0017]** Aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 04 317 A 1 und DE 198 55 125 A 1 sind wäßrige Mehrkomponentensysteme auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyurethanen und Polyisocyanaten bekannt Die wäßrigen Mehrkomponentensysteme können strahlenhärtbare Bindemittel, Reakiwerdünner und Photoinitiatoren enthalten. Somit liegen zwei separate Vernetzungssysteme nebeneinander vor. Die wäßrigen Mehrkomponentensysteme können auch als Füller verwendet werden. Allerdings beginnen die Polyurethane und die Polyisocyanate bereits nach der Applikation der wäßrigen Mehrkomponentensysteme aufgrund ihrer hohen Reaktivität sofort zu vernetzten, so daß die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht so durchgeführt werden kann, daß sie vor der vollständigen thermischen Härtung der Matrix der Schichten im wesentlichen beendet ist. Beide Verletzungsmechanismen laufen daher parallel ab, oder die Härtung mit aktinischer Strahlung wird nach der thermischen Härtung durchgeführt

**[0018]** Der deutschen Patentanmeldung DE 199 04 317 A 1 lag die Aufgabe zugrunde, wäßrige Mehrkomponentensysteme bereitzustellen, die insbesondere bei längerer Lagerung in geringerem Umfang oder gar nicht mehr von Mikroorganismen befallen und zerstört werden.

**[0019]** Der deutschen Patentanmeldung DE 198 155 125 A 1 lag die Aufgabe zugrunde, wäßrige Mehrkomponentensysteme bereitzustelien, die leicht herstellbar, homogen, leicht handhabbar, lösemittelarm, kochersicher, spritzsicher und stabil bei forcierter Trocknung sind und welche matte Beschichtungen liefem, die keine Oberftächendefekte und Grauschleier aufweisen, sondern witterungsstabil und benzinbeständig sind.

**[0020]** Demnach konnte der Fachmann auch diesen Patentanmeldungen keine Hinweise entnehmen, in einem wäßrigen Füller auf Polyurethanbasis zwei unterschiedliche Vernetzungssysteme nebeneinander zu verwenden, um bei der Substitution herkömmlicher Einbrennlackierungen durch die wäßrigen Füller auf Polyurethanbasis eine Effekt- und/oder Farbtonverschiebung der Wasserbasislackierungen zu verhindern.

**[0021]** Die thermische Vernetzung von Funktions-Beschichtungsstoffen durch die komplementären Ketogruppen und Hydrazidgruppen ist an sich bekannt. Die Verwendung dieser komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffen auf der Basis von Polyurethanen wird in den vorstehend angegebenen deutschen Patentanmeldungen nicht beschrieben.

**[0022]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Naß-in-naß-Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen bereitzustellen, das die wirtschaftlichen, technischen und ökologischen Vorteile des aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 38 504 A 1 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 871 552 A 1 bekannten Verfahrens aufweist und das es gestattet, ohne großen stofflichen, apparativen und verfahrenstechnischen Aufwand Einbrennfüller zu substituieren, ohne daß hierbei eine Effekt- und/oder Farbtonverschiebung in den Wasserbasislackierungen eintritt.

**[0023]** Außerdem war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen neuen wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoff bereitzustellen, der sich hervorragend für die Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen eignet, wobei er für die Herstellung von Funktionsschichten, Füllern, Steinschlagschutzgrundierungen, Unidecklackierungen und Basislackierungen, insbesondere aber Funktionsschichten, eingesetzt werden kann. Vor allem aber soll der neue wäßrige Funktions-Beschichtungsstoff für das neue Naß-in-naß-Verfahren geeignet sein.

**[0024]** Demgemäß wurde das neue Naß-in-naß-Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, die mindestens eine Funktionsschicht und mindestens eine farb- und/oder effektgebende Unidecklackierung oder alternativ mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und mindestens eine Klarlackierung enthalten, wobei man bei dem Verfahren

(1) wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe auf grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert, wonach man

(2) die resultierenden Schichten der wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe, ohne sie vollständig zu härten, trocknet,

(3) die getrockneten Schichten (2) der wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe mit wäßrigen Unidecklacken beschichtet, wonach man

(4) die Schichten (2) und (3) gemeinsam härtet, wodurch die Funktionsschichten und die Unidecklackierungen resultieren;

oder alternativ

(3) die getrockneten Schichten (2) der wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe mit Wasserbasislacken beschichtet, wonach man

(4) die resultierenden Wasserbasislackschichten (3), ohne sie vollständig zu härten, mit Klarlacken beschichtet, wonach man

(5) die Schichten (2), (3) und (4) gemeinsam härtet, wodurch die Funktionsschichten, die Basislackierungen und die Klarlackierungen resultieren;
oder alternativ

(3) die getrockneten Schicht (2) der wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe mit Wasserbasislacken beschichtet,

(3) die resultierenden Wasserbasislackschichten (3) und die getrockneten Schichten (2) gemeinsam härtet, wodurch die Funktionsschichten und die Basislackierungen resultieren, und

(4) die Basislackierungen mit Klarlacken beschichtet, wonach man

(5) die Klarfackschichten (4) härtet, wodurch die Klarlackierungen resultieren;

dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe, enthaltend

(A) mindestens ein vernetzbares Bindemittel,

(B) mindestens ein separates, wasserlösliches und/oder - dispergierbares Vernetzungssystem, das in und/oder auf der Matrix der nassen, trocknenden und/oder getrockneten Schichten (2) aus den wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffen für sich selbst partiell oder vollständig vernetzt, bevor die Bindemittel (A) vollständig vernetzen, und

(C) mindestens ein Pigment,

verwendet.

**[0025]** Im folgenden wird das neue Naß-in-naß-Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet

**[0026]** Außerdem wurden die neuen wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe gefunden, enthaltend

(A) mindestens ein vernetzbares Bindemittel,

(B) mindestens ein separates, wasserlösliches und/oder - dispergierbares Vernetzungssystem, das in und/oder auf der Matrix der nassen, trocknenden und/oder getrockneten Schichten (2) aus den wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffen für sich selbst partiell oder vollständig vernetzt, bevor die Bindemittel (A) vollständig vernetzen, und

(C) mindestens ein Pigment

**[0027]** Im folgenden werden die neuen wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe als "erfindungsgemäße Funktions-Beschichtungsstoffe" bezeichnet

**[0028]** Weitere Erfindungsgegenstände ergeben sich aus der Beschreibung.

**[0029]** Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere mit Hilfe der erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe gelöst werden konnte. Besonders überraschte, daß die Effekt- und/oder Farbtonverschiebungen von Wasserbasislackierungen, die bei der Substitution herkömmlicher Einbrennfüller durch wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe auf Polyurethanbasis häufig aufgetreten waren, durch den Zusatz eines separaten, wasserlöslichen und/oder -dispergierbaren Vernetzungssystems, das in der Lage ist, in und/oder auf der Matrix von nassen, trocknenden und/oder getrockneten Schichten aus wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffen für sich selbst partiell oder vollständig zu vernetzen, bevor die Bindemittel (A) insgesamt vollständig vernetzen, signifikant vermindert werden konnten. Vor allem überraschte, daß das erfindungsgemäße Verfahren und insbesondere die erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe Funktionsschichten lieferten, die auch in für Füller unüblich geringen Schichtdicken eine hohe Steinschlagbeständigkeit aufwiesen. Dabei zeigten die neuen Funktionsschichten eine hervorragende Zwischenschichthaftung zwischen den Grundierungen und den Wasserbasislackierungen.

**[0030]** Das efindungsgemäße Verfahren dient der Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierun-

gen auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

**[0031]** Die neuen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen enthalten mindestens eine Funktionsschicht und mindestens eine farb- und/oder effektgebende Unidecklackierung oder alternativ mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und mindestens eine Klarlackierung.

**[0032]** Funktionsschichten i. S. der vorliegenden Erfindung sind Füllerlackierungen i. S. der deutschen Patentanmeldung DE 44 38 504 A 1 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 871 552 A 1, die auch in unüblich dünnen Schichtdicken eine hohe Steinschlagschutzwirkung aufweisen und darüber hinaus häufig noch einen Beitrag zur Farb- und/oder Effektgebung leisten.

Als Substrate kommen all die in Betracht, deren Oberfläche durch die Anwendung von Hitze und/oder aktinischer Strahlung bei der Härtung der hierauf befindlichen Schichten nicht geschädigt wird. Vorzugsweise bestehen die Substrate aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien.

**[0033]** Demnach sind das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe nicht nur für Anwendungen auf den Gebieten der Kraftfahrzeugserienlackierung und Kraftfahrzeugreparaturlackierungen hervorragend geeignet, sondern kommen auch für die Beschichtung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich und von Türen, Fenstern und Möbeln, für die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, sowie für die Lackierung von weißer Ware, inclusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignen sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile und Gegenstände für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, wie Schrauben und Muttern. Radkappen, Felgen, Emballagen, oder elektrotechnische Bauteile, wie Motorwicktungen oder Transformatorwicklungen.

**[0034]** Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische als auch kathodische Elektrotauchlacke, insbesondere aber kathodische Elektrotauchlacke, in Betracht Sie können aber auch eine kathodisch abgeschiedene Elektrotauchlackschicht aufweisen, die nicht thermisch gehärtet, sondern lediglich getrocknet oder partiell gehärtet ist Die Elektrotauchlackierung oder die Elektrotauchlackschicht können dann mit den efindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffen oder den erfindungsgemäß zu verwendenden Funktions-Beschichtungsstoffen überschichtet werden. Diese können dann gemeinsam mit der Elektrotauchlackschicht gehärtet werden (Naß-in-naß-Verfahren).

**[0035]** Beispiele geeigneter kathodischer Elektrotauchlacke sowie ggf. von Naß-in-naß-Verfahren unter Einbeziehung von Elektrotauchlackschichten werden in der japanischen Patentanmeldung 1975-142501 (japanische Offenlegungsschrift JP 52-065534 A 2, Chemical Abstracts Referat Nr. 87: 137427) oder den Patentschriften US 4,375,498 A 1, US 4,537,926 A 1, US 4,761,212 A 1, EP 0 529 335 A 1, DE 41 25 459 A 1, EP 0 595 186 A 1, EP 0 074 634 A 1, EP 0 505 445 A 1, DE 42 35 778 A 1, EP 0 646 420 A1, EP 0 639 660 A1, EP 0 817 648 A1, DE 195 12 017 C1, EP 0 192 113 A 2, DE 41 26 476 A 1 oder WO 98/07794 beschrieben.

**[0036]** Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Kunststoffoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

**[0037]** Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf ein Substrat mindestens ein, insbesondere ein, erfindungsgemäßer Funktions-Beschichtungsstoff appliziert.

**[0038]** Der erfindungsgemäße Funktions-Beschichtungsstoff enthält mindestens ein, insbesondere ein, Bindemittel (A). Die Bindemittel (A) sind in ihrer stofflichen Zusammensetzung nicht beschränkt. Außerdem können sie Oligomere oder Polymere sein.

**[0039]** Unter Oligomeren werden Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Unter Polymeren werden Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

**[0040]** Vorzugsweise werden die Bindemittel (A) aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren oder vernetzbaren, statistisch, alternierend und/oder blockartig, aufgebauten, linearen und/oder verzweigten und/oder kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, und Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen, ausgewählt Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

**[0041]** Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind (Meth)Acrylatcopolymerisate und partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acry)atcopolymerisate.

**[0042]** Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde,

Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyhamstoffe, Polyamide oder Polyimide.

**[0043]** Von diesen sind die Polyurethane (A) von Vorteil, weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Besonders bevorzugt werden die Polyurethane (A) aus der Gruppe, bestehend aus gesättigten, ungesättigten und mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropften, ionisch oder nichtionisch sowie ionisch und nichtionisch stabilisierten Polyurethanen, ausgewählt

**[0044]** Polyurethane (A) sind an sich bekannt und werden beispielsweise in

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 1,Zeilen 29 bis 49, Spalte 4, Zeile 23, bis Spalte 11, Zeile 5, und Spalte 19, Zeile 12, bis Spalte 20, Zeile 6,
- der deutschen Patentanmeldung DE 44 38 504 A 1, Seite 2, Zeile 58, bis Seite 4, Zeile 40, i. V. m. Seite 5, Zeile 24, bis Seite 7, Zeile 33,
- der deutschen Patentanmeldung DE 199 04 624 A 1, Seite 2, Zeile 35, bis Seite 5, Zeile 46, i. V. m. Seite 7, Zeile 36, bis Seite 8, Zeile 14,
- der deutschen Patentanmeldung DE 41 07 136 A 1, Seite 2, Zeile 23, bis Seite 4, Zeile 35, i. V. m. Seite 5, Zeilen 23 bis 59,
- der deutschen Patentanmeldung DE 199 04 317 A 1, Seite 9, Zeile 44, bis Seite 12, Zeile 11, i. V. m. Seite 16, Zeile 58, bis Seite 17, Zeile 2,

im Detail beschrieben. Ergänzend wird noch auf die eingangs zitierten deutschen Patentanmeldungen verwiesen.

**[0045]** Der Gehalt der efindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe an Bindemitteln (A) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 78, besonders bevorzugt 20 bis 76, ganz besonders bevorzugt 25 bis 74 und insbesondere 30 bis 72 Gew.%, jeweils bezogen auf den Festkörper des Funktions-Beschichtungsstoffs.

**[0046]** Die erfindungsgemäßen Funktions-Beschtchtungsstoffe enthalten desweiteren mindestens ein, insbesondere ein, separates, wasserlösliches und/oder -dispergierbares Vernetzungssystem (B).

**[0047]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stellt der Begriff »separat« klar, daß das Vernetzungssystem unabhängig oder im wesentlichen unabhängig von der Vernetzung des Bindemittels (A) abläuft. Wesentlich ist hierbei, daß das separate Vernetzungssystem (B) in und/oder auf der Matrix der nassen, trocknenden und/oder getrockneten Schichten aus den erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffen für sich selbst partiell oder vollständig vernetzt, bevor die Bindemittel (A), insbesondere die Polyurethane (A) vollständig vernetzen und so die Schichten insgesamt vollständig vernetzen.

**[0048]** Das erfindungsgemäß zu verwendende separate Vernetzungssystem (B) kann von beliebiger Zusammensetzung sein, solange es die erfindungswesentliche Maßgabe erfüllt. Anders gesagt, kann das erfindungsgemäß zu verwendende separate Vernetzungssystem (B) anhand der Zusammensetzung der wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe auf der Basis der vorstehend beschriebenen Bindemittel (A), insbesondere der Polyurethane (A), ausgewählt werden.

**[0049]** Vorzugsweise wird das separate Vernetzungssystem (B) aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Vernetzungssystemen, ausgewählt

**[0050]** Vorzugsweise werden als aktinische Strahlung elektromagnetische Strahlung, vorzugsweise nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und/oder Korpuskularstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verwendet

**[0051]** Bevorzugt wird das separate Vernetzungssystem (B) aus der Gruppe, bestehend aus thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Vernetzungssystemen, ausgewählt Dabei können die Vernetzungssysteme (B) thermisch selbst- und/oder fremdvernetzend sein.

**[0052]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "physikalische Härtung" die Härtung des erfindungsgemäß zu verwendenden separaten Vernetzungssystems (B) durch Verfilmung beispielsweise an der Oberfläche der Matrix der Schichten aus den erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffen, wobei die Verknüpfung über Schlaufenbildung der Polymermoteküle der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Bindemittel«, Seiten 73 und 74) erfolgt. Oder aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Teilchen aus dem separaten Vernetzungssystem (B) (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Luftsauerstoff, Hitze

oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

**[0053]** Die Auswahl eines physikalisch härtenden separaten Vernetzungssystems (B) richtet sich nach der Temperatur, bei der der erfindungsgemäße Funktions-Beschichtungsstoff selbst verfilmt oder thermisch vernetzt Es werden physikalisch härtende separate Vernetzungssysteme (B) gewählt, deren Mindestfilmbildetemperatur (MFT) (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998 »Mindestfilmbildetemperatur«, Seite 391) unterhalb der Mindestfilmbildetemperatur oder der Vernetzungstemperatur der erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe bzw. der Bindemittel (A) liegt. Der Fachmann kann daher geeignete physikalisch härtende separate Vernetzungssysteme (B) für einen gegebenen physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtenden erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoff leicht anhand seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

**[0054]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "selbstvernetzend" die Eigenschaft des erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzungssystems (B) "mit sich selbst" Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, daß in mindestens einem Bestandteilen bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthalten sind, die für eine Vernetzung notwendig sind, oder reaktive funktionelle Gruppen, die mit sich selbst reagieren können. Als fremdvernetzend werden dagegen solche separaten Vernetzungssysteme (B), bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in einem Bindemittel und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend wird hierzu auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

**[0055]** Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R' und R" stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

**Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen**

| Bindemittel | und | Vernetzungsmittel |
|---|---|---|
| | oder | |
| Vernetzungsmittel | und | Bindemittel |

-SH

-$NH_2$

-OH

-O-(CO)-NH-(CO)-$NH_2$

-O-(CO)-$NH_2$

>NH

-C(O)-OH

-C(O)-O-C(O)-

-NCO

-NH-C(O)-OR

-$CH_2$-OH

-$CH_2$-O-R

-NH-$CH_2$-O-R

-NH-$CH_2$-OH

-N(-$CH_2$-O-R)$_2$

-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)$_2$

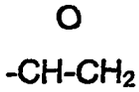
-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)

-NH-C(O)-NR´R´´

> Si(OR)$_2$



-CH-$CH_2$

| | |
|---|---|
| |  |
| -C(O)-OH |  |
| | -C(O)-N($CH_2$-$CH_2$-OH)$_2$ |
| -O-C(O)-$CR^5$=$CH_2$ | -OH |
| -O-CR=$CH_2$ | -$NH_2$ |
| | -C(O)-$CH_2$-C(O)-R |
| | -CH=$CH_2$ |
| >C=O | -C(O)-NH-$NH_2$ |

**[0056]** Die Auswahl der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen richtet sich danach, in welchen Temperaturbereich die vollständige Härtung der Matrix der Schichten aus den erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffen, die auch die Bindemittel (A), insbesondere die Polyurethane (A), einbezieht, stattfindet. So muß die thermische Härtung des separaten Vernetzungssystems (B) bei tieferen Temperaturen ablaufen, wenn es sich bei den erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffen um thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Funktions-Beschichtungsstoffe handelt. Der Fachmann kann daher für einen gegebenen erfindungsgemäßen Gruppen Funktions-Beschichtungsstoff die jeweils geeigneten komplementären reaktiven funktionellen Gruppen leicht aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche auswählen.

**[0057]** Beispiele geeigneter Bestandteile für die erfindungsgemäß zu verwendenden thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren separaten Vernetzungssysteme (B), die die vorstehend beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthalten, werden beispielsweise in

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 067 A 1, Seite 3, Zeilen 23 bis 56, i. V. m. Seite 4, Zeilen 23, bis Seite

7, Zeilen 19, Seite 7, Zeilen 20, Seite 9, Zeile 20, Seite 9, Zeilen 21 bis 29, Seite 9, Zeile 49, bis Seite 11, Zeile 37, Seite 11, Zeilen 38 bis 68, Seite 12, Zeile 30 bis 55, und Seite 16, Zeile 50, bis Seite 17, Zeile 13,

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 11, Zeile 6, bis Spalte 13, Zeile 55,

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 04 317 A 1, Seite 3, Zeile 64, bis Seite 2, Zeile 2, i. V. m. Seite 4, Zeile 7, bis Seite 9, Zeile 43, und Seite 15, Zeilen 33 bis 49, i. V. m. Seite 16, Zeilen 30 bis 45, oder

- der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1 ,Spalte zwei, Seiten 21 bis 46, Spalte 3, bis Spalte 6, Zeile 33, und Spalte 6, Zeile 55, bis Spalte 7, Zeile 35,

im Detail beschrieben.

**[0058]** Die Härtung mit aktinischer Strahlung erfolgt mit Hilfe von reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten.

**[0059]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff , Kohlenstoff-Phosphor -oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb efindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als "Doppelbindungen" bezeichnet

**[0060]** Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der hier in Rede stehenden Gruppe vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden.

**[0061]** Beispiele geeigneter Gruppen sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinyiester-, Dicyclopentadienyl-, Norbomenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Alfyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbomenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen.

**[0062]** Beispiele geeigneter Bestandteile für mit aktinischer Strahlung härtbare separate Vernetzersysteme (B) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 36 083 A 1, Seite 7, Zeile 3, bis Seite 8, Zeile 38, im Detail beschrieben.

**[0063]** Die Auswahl der mit aktinischer Strahlung härtbaren separaten Vernetzungssysteme (B) richtet sich vor allem danach, in welchem Wellenlängenbereich die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen aktiviert werden. Dieser Wellenlängenbereich soll außerhalb des Bereichs liegen, mit dem die erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe gehärtet werden. Der Fachmann kann daher für einen gegebenen mit aktinischer Strahlung härtbaren erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoff geeignete mit aktinischer Strahlung härtbare separate Vernetzungssysteme (B) aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche leicht auswählen.

**[0064]** Von den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden separaten Vernetzungssystemen (B) sind insbesondere diejenigen von Vorteil, die über Ketogruppen und Hydrazidgruppen thermisch vernetzbar sind. Sie werden daher erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet. Die wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe werden, wie bereits erwähnt, als die erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe bezeichnet.

**[0065]** Das besonders bevorzugte separate Vernetzungssystem (B) ist fremdvernetzend oder selbstvernetzend.

**[0066]** Das besonders bevorzugte fremdvernetzende separate Vernetzungssystem (B) enthält mindestens einen Bestandteil (B 1), der im statistischen Mittel mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, Ketogruppen im Molekül enthält Außerdem enthält das besonders bevorzugte fremdvernetzende separate Vernetzungssystem (B) mindestens einen Bestandteil (B 2), der im statistischen Mittel mindestens zwei Hydrazidgruppen im Molekül enthält. Vorzugsweise besteht das besonders bevorzugte fremdvernetzende, separate Vernetzungssystem (B) aus einem Bestandteil (B 1) und einem Bestandteil (B 2). Das Verhältnis der beiden Bestandteile (B 1) und (B 2) kann sehr breit variieren und richtet sich nach der Funktionalität der beiden komplementären Bestandteile.

**[0067]** Vorzugsweise wird der Bestandteil (B 1) aus der Gruppe, bestehend aus Oligomeren und Polymeren, die terminale oder laterale oder terminale und laterale Ketogruppen enthalten, ausgewählt Geeignete Oligomere und Polymere entstammen den vorstehend bei den Bindemitteln (A) beschriebenen Polymerklassen, wobei (Meth)Acrylatcopolymerisate (B 1) besonders vorteilhaft sind und deshalb besonders bevorzugt verwendet werden.

**[0068]** Vorzugsweise werden die Bestandteile (B 2) aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei Hydrazidgruppen sowie Oligomeren und Polymeren, die terminale oder laterale oder terminale

und laterale Hydrazidgruppen enthalten, ausgewählt. Geeignete Oligomere und Polymere entstammen den nachstehend beschriebenen Polymerklassen. Bevorzugt werden die niedermolekularen Verbindungen mit zwei Hydrazidgruppen im Molekül verwendet.

**[0069]** Beispiele geeigneter niedermolekularer Verbindungen mit zwei Hydrazidgruppen sind die Dihydrazide organischer Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cydohexandicarbonsäure, Sebacinsäure oder Adipinsäure. Besonders bevorzugt wird Adipinsäuredihydrazid verwendet

**[0070]** Die besonders bevorzugten selbstvernetzenden separaten Vernetzungssysteme (B) enthalten in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform mindestens einen Bestandteil (B 3), der aus der Gruppe, bestehend aus Oligomeren und Polymeren, die im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, terminale oder laterale oder terminale und laterale Ketogruppen und mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, terminale oder laterale oder terminale und laterale Hydrazidgruppen im Molekül enthalten, ausgewählt wird, oder sie bestehen aus diesem Bestandteil (B 3).

**[0071]** Außer den Ketogruppen können die bevorzugten separaten Vernetzungssysteme (B) noch mindestens eine der vorstehend beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen für die thermische Vernetzung und/oder mindestens eine der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppe, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, aufweisen. Diese reaktiven funktionellen Gruppen können dann der Vernetzung der separaten Vernetzungssysteme (B) mit der Matrix der Schichten aus den erfindungsgemäßen Funktions-Beschichiungsstoffen dienen.

**[0072]** Die besonders bevorzugten separaten Vernetzungssysteme (B), die über Ketogruppen und Hydrazidgruppen vernetzen können, sind handelsübliche Stoffe und werden beispielsweise in der Form von wäßrigen Dispersionen unter der Marke Acronal ®, insbesondere Acronal ® A 603 oder A 627, oder unter der Marke Luhydran ®, insbesondere Luhydran ® LR 8950 oder 8975, von der Firma BASF Aktiengesellschaft, unter der Marke Viacryl ®, insbesondere Viacryl ® VSC 6270, 6286 oder 6295, von der Firma Solutia oder unter der Marke Setalux ®, insbesondere Setalux ® 6810 AQ-25 oder XL 1141, von der Firma Akzo vertrieben werden. Die wäßrigen Dispersionen werden insbesondere mit Adipinsäuredihydrazid vernetzt Im allgemeinen liegt der Adipinsäuredihydrazid-Gehalt der wäßrigen Dispersionen bei bis zu 10 Gew.%, bezogen auf den Festkörpergehalts der wäßrigen Dispersionen.

**[0073]** Der Gehalt der erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe an den separaten Vernetzungssystemen (B) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe, jeweils bezogen auf den Festkörper, 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 48, besonders bevorzugt 3 bis 44, ganz besonders bevorzugt 4 bis 42 und insbesondere 5 bis 40 Gew.-% an (B).

**[0074]** Die erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffen enthalten mindestens ein Pigment (C).

**[0075]** Vorzugsweise werden die Pigmente (C) aus der Gruppe, bestehend aus farb- und/oder effektgebenden, fluoreszierenden, elektrisch leitfähigen und magnetisch abschirmenden Pigmenten, Metallpulvern, organischen und anorganischen, transparenten und opaken Füllstoffen und Nanopartikeln ausgewählt

**[0076]** Der Gehalt der erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe an den Pigmenten (C) kann breit variieren. Vorzugsweise wird der Gehalts so gewählt, daß das Mengenverhältnis von Pigmenten (C) zu Bindemitteln (A) und zu den in den separaten Vernetzungssystemen (B) gegebenenfalls vorhandenen Oligomeren und Polymeren (Pigment-Bindemittel-Verhältnis) bei 0,1 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt 0,2 : 1 bis 2,8 : 1, besonders bevorzugt 0,3 : 1 bis 2,5 : 1, ganz besonders bevorzugt 0,3 : 1 bis 2 :1 und insbesondere 0,3 : 1 bis 1,5 : 1 liegt.

**[0077]** Beispiele geeigneter Effektpigmente sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36183 A 1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweist oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311 A1, EP 0 264 843 A1, EP 0 265 820 A1, EP 0 283 852 A1, EP 0 293 746 A1, EP 0 417 567 A1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.

**[0078]** Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente wie Titandioxid, Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat

**[0079]** Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

**[0080]** Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite 567 »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52, »Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »MetallkomplexPigmente«, verwiesen.

**[0081]** Beispiele für fluoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

**[0082]** Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente.

**[0083]** Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

**[0084]** Beispiele für geeignete Metallpulver sind Pulver aus Metallen und Metallegierungen Aluminium, Zink, Kupfer, Bronze oder Messing.

**[0085]** Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talkum, Glimmer oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Kunststoffpulver, insbesondere aus Poylamid oder Polyacrlynitril. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

**[0086]** Vorzugsweise werden Glimmer und Talkum angewandt, wenn die Kratzfestigkeit der aus den erfindungsgemäßen Pulverlacken hergestellten Beschichtungen verbessert werden soll.

**[0087]** Außerdem ist es von Vorteil, Gemische von plättchenförmigen anorganischen Füllstoffen wie Talk oder Glimmer und nichtplättchenförmigen anorganischen Füllstoffen wie Kreide, Dolomit Calciumsulfate, oder Bariumsulfat zu verwenden, weil hierdurch die Viskosität und das Fließverhalten sehr gut eingestellt werden kann.

**[0088]** Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid.

**[0089]** Geeignete Nanopartikel werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydrophilen und hydrophoben, insbesondere hydrophilen, Nanopartikein auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid und der Polysäuren und Heteropolysäuren von Übergangsmetallen, vorzugsweise von Molybdän und Wolfram, mit einer Primärartikelgröße < 50 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm, insbesondere 10 bis 30 nm. Vorzugsweise haben die hydrophilen Nanopartikel keinen Mattierungseffekt. Besonders bevorzugt werden Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid verwendet.

**[0090]** Ganz besonders bevorzugt werden hydrophile pyrogene Siliziumdioxide verwendet, deren Agglomerate und Aggregate eine kettenförmige Struktur haben und die durch die Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme herstellbar sind. Diese werden beispielweise von der Firma Degussa unter der Marke Aerosil ® vertrieben. Ganz besonders bevorzugt werden auch gefällte Wassergläser, wie Nanohektorite, die beispielsweise von der Firma Südchemie unter der Marke Optigel ® oder von der Firma Laporte unter der Marke Laponite ® vertrieben werden, verwendet

**[0091]** Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe noch mindestens einen Zusatzstoff (D) enthalten, wie er auf dem Gebiet der Funktions-Beschichtungsstoffe üblicherweise eingesetzt wird.

**[0092]** Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind molekulardispers lösliche Farbstoffe, Lichtschutzmittel, wie UV-Absorber und reversible Radikalfänger (HALS); Antioxidantien; niedrig- und hochsiedende ("lange") organische Lösemittel; Entlüftungsmittel; Netzmittel; Emulgatoren; Slipadditive; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die Vernetzung; thermolabile radikalische Initiatoren; thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktiverdünner; Haftvermittler; Verlaufmittel; filmbildende Hilfsmittel; Rheologiehilfsmittel (Verdicker); Flammschutzmittel; Korrosionsinhibitoren; Wachse; Sikkative; Biozide und/oder Mattierungsmittel; wie sie beispielsweise in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 14, Seite 26, bis Spalte 15, Zeile 46, im Detail beschrieben werden.

**[0093]** Methodisch weist die Herstellung der erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in üblichen und bekannte Mischaggregaten, wie Rührkessel, Ultraturrax, Inline-Dissolver, Extruder oder Kneter.

**[0094]** Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe auch keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen, erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzappükationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air- Heißspritzen. Dieser Applikationsmethoden können selbstverständlich auch für die Applikation der Unidecklacke, der Wasserbasislacke sowie der Klarlacke verwendet werden.

**[0095]** Nach der Applikation werden die Schichten aus den erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffen getrocknet, ohne sie vollständig zu härten. Vorzugsweise werden hierbei Temperaturen von 20 bis 80, bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 20 bis 65 °C angewandt Die Trocknung kann durch laminare Luftströmungen unterstützt werden. Vorzugsweise werden Trocknungszeiten von 30 Sekunden bis zwei Stunden, bevorzugt eine Minute bis eine Stunde und insbesondere eine Minute bis 45 Minuten angewandt

**[0096]** Erfindungsgemäß vernetzt während dieses Verfahrenschritts das separate, wasserlösliche und/oder -dispergierbare Vernetzungssystem (B) auf und/oder in der Matrix der nassen, trocknenden und/oder getrockneten Schichten partiell oder vollständig, bevor die Bindemittel (A) vollständig vernetzen. Sofern die separaten Vernetzungssysteme (B) auch oder ausschließlich mit aktinischer Strahlung härtbar sind, werden die Schichten mit aktinischer Strahlung bestrahlt

**[0097]** Für die Bestrahlung mit aktinischer Strahlung kommen Strahlenquellen wie Quecksilberhoch- oder — niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen in Betracht Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, beschrieben.

**[0098]** Im weiteren Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die getrocknete Schicht des erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffs mit mindestens einem, insbesondere einem, wäßrigen Unidecklack beschichtet, wodurch eine Unidecklackschicht resultiert. Dabei können die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden angewandt werden. Beispiele geeigneter wäßriger Unidecklacke werden in den eingangs zitierten Patentanmeldungen, insbesondere in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 1, Zeilen 29 bis 49, beschrieben. Im Anschluß daran werden die Unidecklackschicht und die getrocknete Schicht sowie gegebenenfalls die getrocknete Elektrotauchlackschicht gemeinsam physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung, insbesondere thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet Dabei werden die vorstehend beschriebenen Härtungsverfahren angewandt. Dabei kann die thermische Härtung in üblichen und bekannten Umluftöfen oder mit Hilfe von IR-Lampen erfolgen. Es resultiert somit eine erfindungsgemäße Mehrschichtiackierung, die mindestens eine, insbesondere eine, Funktionsschicht und mindestens eine, insbesondere eine, farb- und/oder effektgebende Unidecklackierung umfaßt.

**[0099]** Alternativ hierzu wird im weiterem Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens die getrocknete Schicht mit mindestens einem, insbesondere einem Wasserbasislack beschichtet, wodurch eine Wasserbasislackschicht resultiert. Beispiele geeigneter Wasserbasislacke werden in den eingangs zitierten Patentanmeldungen, insbesondere in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 1, Zeilen 29 bis 49, beschrieben. Die Wasserbasislackschicht wird anschließend, ohne sie vollständig zu härten, getrocknet. Dabei können die vorstehend beschriebenen Trocknungsmethoden angewandt werden.

**[0100]** Im weiteren Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf die getrocknete Wasserbasislackschicht mindestens ein, insbesondere ein, Klarlack appliziert, wodurch eine Klarfackschicht resultiert Beispiele geeigneter Klarlacke werden in den eingangs genannten Patentanmeldungen, insbesondere in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 17, Zeile 57, bis Spalte 18, Zeile 30, beschrieben. Sofern es sich nicht um Pulverlacke handelt können die vorstehend beschriebenen Applikationsverfahren angewandt werden. Beispiele geeigneter Applikationsverfahren für Pulverlacke werden beispielsweise in der Produkt-Information der Firma Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990, beschrieben.

**[0101]** Anschließend werden die getrocknete Schicht aus dem erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoff, die Wasserbasislackschicht und die Klarlackschicht sowie gegebenenfalls die Elektrotauchlackschicht vorzugsweise thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet, wobei die vorstehend beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen angewandt werden können. Hierdurch resultiert eine erfindungsgemäße farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung, die mindestens eine Funktionsschicht, mindestens eine farb- und/oder effektgebende Wasserbasislackierung und mindestens eine Klarlackierung umfaßt

**[0102]** In einer weiteren Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die getrocknete Schicht aus dem erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoff und die Wasserbasislackschicht gemeinsam gehärtet Anschließend wird auf die resultierende Wasserbasislackierung mindestens ein Klarlack appliziert wonach man die resultierende(n) Klarlackschicht(en) härtet, wobei die vorstehend beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen angewandt werden können. Auch hierdurch resultiert eine erfindungsgemäße farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung des vorstehend beschriebenen Aufbaus

**[0103]** Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten erfindungsgemäßen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen weisen einen hervorragenden Verlauf, eine gleichmäßig glatte Oberfläche, eine hohe Zwischenschichthaftung und hervorragende optische Eigenschaften (Appearance) auf. Gegenüber farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, die keine Funktionsschicht i. S. der vorliegenden Erfindung, sondern lediglich eine Einbrennfüllerlackierung aufweisen, treten bei der Verwendung ein und desselben Wasserbasislacks keine oder nur geringe Effekt- und/oder Farbtonverschiebungen ein.

**Beispiele und Vergleichsversuch**

**Herstellbeispiel 1**

**Die Herstellung einer wäßrigen Dispersion, enthaltend ein Polyurethan (A)**

**[0104]** Für die Beispiele und den Vergleichsersuch wurde die wäßrige Dispersion eines Polyurethans (A) gemäß der in der deutschen Patentanmeldung DE 44 38 504 A 1, Seite 5, Zeilen 24 bis 42, »1. Herstellung von wasserverdünnbaren Polyurethanharzen; 1.1 Polyurethanharz«, angegebenen Vorschrift hergestellt

**Beispiele 1 und 2 sowie Vergleichsversuch V1**

**Die Herstellung der erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe 1 und 2 (Beispiele 1 und 2) sowie des nicht erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffs V1 (Vergleichsversuch V1)**

**[0105]** Die erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe 1 und 2 und der nicht erfindungsgemäße Funktions-Beschichtungsstoff V1 wurden durch Vermischen der in der Tabelle 1 angegebenen Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge und Homogenisieren hergesteltt.

Tabelle 1:

| **Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe 1 und 2 (Beispiele 1 und 2) und des nicht erfindungsgemäßen Funktions- Beschichtungsstoffs V1 (Vergleichsversuch V1)** | | |
|---|---|---|
| **Bestandteile** | | **Beispiele:** |
| | **1<br>V1** | **2** |
| Pigmentpaste: | | |
| Polyurethandispersion des Herstellbeispiels 1 | 32, 1<br>32,1 | 32, 1 |
| Additol ® XW 395 (handelsübliches Verlaufmittel der Firma Solutia) | 0,48<br>0,48 | 0,48 |
| Tensid S (handelsübliches Netzmittel der Firma BASF Aktiengesellschaft) | 0,5<br>0,5 | 0,5 |
| Aerosil ® R 972 (handelsübliches pyrogenes Siliziumdioxidder Firma Degussa) | 0,34<br>0,34 | 0,34 |
| Aerosil ® R 805 (handelsübliches pyrogenes Siliziumdioxid der Firma Degussa) | 1,02<br>1,02 | 1,02 |
| Deionisiertes Wasser | 1,45<br>1,45 | 1,45<br>- |
| Flammruß 101 (handelsüblicher Ruß der Firma Degussa) | 0,9<br>0,9 | 0,9 |
| Sicomix-Schwarz 00-6190 (handelsübliches Schwarzpigment der Firma Degussa) | 2,4<br>2,4 | 2,4 |
| Talkum 10 MO Micro (handelsüblicher Füllstoff der Firma Luzenac de France) | 3,6<br>3,6 | 3,6 |
| Titan Rutil R 900-28 (handelsübliches Titandioxidpigment der Firma DuPont) | 0,76<br>0,76 | 0,76 |
| Aluminiumsilikat ASP 200 (handelsüblicher Füllstoff der Firma Engelhard) | 5,8<br>5,8 | 5,8 |

Tabelle 1: (fortgesetzt)

| Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Funktions-Beschichtungsstoffe 1 und 2 (Beispiele 1 und 2) und des nicht erfindungsgemäßen Funktions- Beschichtungsstoffs V1 (Vergleichsversuch V1) | | |
|---|---|---|
| **Bestandteile** | | **Beispiele:** |
| | **1<br>V1** | **2** |
| Pigmentpaste: | | |
| Deionisiertes Wasser | 1,4<br>1,4 | 1,4 |
| Deionisiertes Wasser | 1,3<br>1,3 | 1,3 |
| Auflackung: | | |
| **Viacryl ® VSC 6295 (handelsübliche wäßrige Dispersion eines Methacrylatcopolymerisats, das mit Adipinsäuredihydrazid vernetzbar ist; Hersteller: Solutia)** | **9,9** | **19,8** |
| Polyurethandispersion des Herstellbeispiels 1 | 16,5<br>32,1 | - |
| Cymel ® 1133 (handelsübliches Melaminharz der Firma Dyno-Cytec) | 0,9<br>0,9 | 0,9 |
| Pluriol ® P900 (handelsübliches Polyetherpolyol der BASF Aktiengesellschaft) | 0,8<br>0,8 | 0,8 |
| Byk ® 346 (handelsübliches Silikontensid der Firma Byk Chemie) | 0,4<br>0,4 | 0,4 |
| Byketol ® WS (handelsübliches Additiv der Firma Byk Chemie) | 0,8<br>0,8 | 0,8 |
| Serad ® FX 1010 (handelsübliches Rheologiehilfsmittel der Firma Servo Delden) | 10<br>10 | 10 |
| Deionisiertes Wasser | 9,1<br>2,95 | 15,25 |
| Festkörpergehalt: | 35,84<br>35,81 | 35,86 |
| Pigment-Bindemittel-Verhältnis: | 0,64<br>0,89 | 0,5 |

**Beispiele 3 und 4 und Vergleichsversuche V2 und V3**

**Die Herstellung erfindungsgemäßer Mehrschichtlackierungen (Beispiele 3 und 4) und einer nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung (Vergleichsersuch V2)**

**[0106]** Für das Beispiel 3 wurde der Funktions-Beschichtungsstoff des Beispiels 1 und für das Beispiel 4 der Funktions-Beschichtungsstoff des Beispiels 2 verwendet.

**[0107]** Für den Vergleichsersuch V2 wurde der Funktions-Beschichtungsstoff des Vergleichsversuchs V1 verwendet.

**[0108]** Für die Herstellung der Mehrschichdacklerungen wurden Stahltafeln mit einer üblichen und bekannten kathodischen abgeschiedenen Elektrotauchlackierung beschichtet. Auf die Elektrotauchlackierung wurde ein handelsüblicher Füller (Ecoprime ® 130 der Firma BASF Coatings AG) pneumabsch appliziert und anschließend während 30 Minuten bei 130 °C eingebrannt, so daß eine Füllerlackierung resultierte.

**[0109]** Die beschichtete Oberfläche der Stahltafeln wurde jeweils zur Hälfte mit den Funktions-Beschichtungsstoffen der Beispiele 1 und 2 (Beispiele 3 und 4) und des Vergleichsversuchs V1 (Vergleichsversuche V2) beschichtet, so daß

stets die Hälfte der herkömmlichen Füllerlackierung sichtbar blieb. Die resultierenden Schichten aus den Funktions-Beschichtungsstoffen der Beispiele 1 und 2 und des Vergleichsversuchs V1 wurden während 10 Minuten bei 60°C getrocknet

**[0110]** Anschließend wurde die gesamte beschichtete Oberflächen der Stahltafeln mit einem handelsüblichen Wasserbasislack im Farbton Brillantsilber der Firma BASF Coatings AG beschichtet und während 10 Minuten bei 60 °C getrocknet Danach wurden die beiden Schichten während 30 Minuten bei 130 °C in einem Umluftofen eingebrannt.

**[0111]** Die resultierenden erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen der Beispiele 3 und 4 sowie die resultierende nicht erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V2 wurden farbmetrisch mit dem Standard »eingebrannter Ecoprime ® 130 / Wasserbasislackierung« direkt verglichen. Dabei ergab sich bei der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Beispiels 3 eine Farbtonverschiebung D von nur 2,9 und bei der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Beispiels 4 eine Farbtonverschiebung D von nur 1,5, wogegen die nicht erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V2 eine Farbtonverschiebung D von 6,3 zeigte.

## Patentansprüche

**1.** Naß-in-naß-Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, die mindestens eine Funktionsschicht und mindestens eine farb- und/oder effektgebende Unidecklackierung oder alternativ mindestens eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und mindestens eine Klarlackierung enthalten, wobei man bei dem Verfahren

(1) wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe auf grundierte oder ungrundierte Substrate appliziert, wonach man

(2) die resultierenden Schichten der wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe, ohne sie vollständig zu härten, trocknet,

(3) die getrockneten Schichten (2) der wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe mit wäßrigen Unidecklacken beschichtet, wonach man

(4) die Schichten (2) und (3) gemeinsam härtet, wodurch die Funktionsschichten und die Unidecklackierungen resultieren;
oder alternativ

(3) die getrockneten Schichten (2) der wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe mit Wasserbasislacken beschichtet, wonach man

(4) die resultierenden Wasserbasislackschichten (3), ohne sie vollständig zu härten, mit Klarlacken beschichtet, wonach man

(5) die Schichten (2), (3) und (4) gemeinsam härtet, wodurch die Funktionsschichten, die Basislackierungen und die Klarlackierungen resultieren;
oder alternativ

(3) die getrockneten Schicht (2) der wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe mit Wasserbasislacken beschichtet,

(4) die resultierenden Wasserbasislackschichten (3) und die getrockneten Schichten (2) gemeinsam härtet, wodurch die Funktionsschichten und die Basislackierungen resultieren, und

(5) die Wasserbasislackierungen mit Klarlacken beschichtet, wonach man

(6) die resultierenden Klarlackschichten (5) härtet, wodurch die Klarlackierungen resultieren;

**dadurch gekennzeichnet, daß** man wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe, enthaltend

(A) mindestens ein vernetzbares Bindemittel,

(B) mindestens ein separates, wasserlösliches und/oder - dispergierbares Vernetzungssystem, das in und/

oder auf der Matrix der nassen, trocknenden und/oder getrockneten Schichten (2) aus den wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffen für sich selbst partiell oder vollständig vernetzt, bevor die Bindemittel (A) vernetzen, und

(C) mindestens ein Pigment,

verwendet.

**2.** Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bindemittel (A) aus der Gruppe, bestehend aus gesättigten, ungesättigten und mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropften, ionisch oder nichtionisch sowie ionisch und nichtionisch stabilisierten Polyurethanen, ausgewählt werden.

**3.** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vernetzungssystem (B) aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung sowie thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Vernetzungssystemen, ausgewählt wird.

**4.** Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vernetzungssystem (B) aus der Gruppe; bestehend aus thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Vernetzungssystemen, ausgewählt wird.

**5.** Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vernetzungssystem (B) aus der Gruppe, bestehend aus thermisch fremd- und selbstvernetzenden Vernetzungssystemen, ausgewählt wird.

**6.** Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, das Vernetzungssystem (B) über Ketogruppen und Hydrazidgruppen thermisch vernetzt wird.

**7.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Pigmente (C) aus der Gruppe, bestehend aus farb- und/oder effektgebenden, fluoreszierenden, elektrisch leitfähigen und magnetisch abschirmenden Pigmenten, Metallpulvern, organischen und anorganischen, transparenten und opaken Füllstoffen und Nanopartikeln ausgewählt werden.

**8.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** man zur Herstellung der Grundierung auf die Substrate Elektrotauchlacke appliziert, die resultierenden Elektrotauchlackschichten, ohne sie vollständig zu härten, mit den wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffen und den Unidecklacken oder alternativ mit den wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffen, den Wasserbasislacken und den Klarlacken überschichtet, wonach man alle Schichten gemeinsam oder die Elektrotauchlackschichten, die Schichten der Funktions-Beschichtungsstoffe und die Wasserbasislackschichten gemeinsam und die Klarlackschichten separat härtet

**9.** Wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe, enthaltend

(A) mindestens ein Bindemittel,
(B) mindestens ein separates, wasserlösliches und/oder - dispergierbares Vernetzungssystem, das in und/oder auf der Matrix der nassen, trocknenden und/oder getrockneten Schichten (2) aus den wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffen für sich selbst partiell oder vollständig vernetzt, bevor die Bindemittel (A) vernetzen, und
(C) mindestens ein Pigment,
und wobei das Vernetzungssystem (B)

(B1) mindestens einen Bestandteil, der im statistischen Mittel mindestens zwei Ketogruppen im Molekül enthält, und
(B 2) mindestens einen Bestandteil, der im statistischen Mittel mindestens zwei Hydrazidgruppen im Molekül enthält,
und/oder
(B 3) mindestens einen Bestandteil, der im statistischen Mittel mindestens zwei Ketogruppen und mindestens zwei Hydrazidgruppen im Molekül enthält,

umfaßt oder hieraus besteht.

**10.** Wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bindemittel (A) aus der Gruppe, bestehend aus gesättigten, ungesättigten und mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropften, ionisch oder nichtionisch sowie ionisch oder nichtionisch stabilisierten Polyurethanen, ausgewählt werden.

**11.** Wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Pigmente (C) aus der Gruppe, bestehend aus farb- und/oder effektgebenden, fluoreszierenden, elektrisch leitfähigen und magnetisch abschirmenden Pigmenten, Metallpulvern, organischen und anorganischen, transparenten und opaken Füllstoffen und Nanopartikeln ausgewählt werden.

**12.** Wäßrige Funktions-Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Pigment-Bindemittel-Verhältnis bei 0,1 : 1 bis 3 : 1 liegt.

**13.** Verwendung der wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12 für die Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen.

**14.** Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrigen Funktions-Beschichtungsstoffe zur Herstellung von Funktionsschichten, Füllern, Steinschlagschutzgrundierungen, Unidecklackierungen und Basislackierungen verwendet werden.

**Claims**

**1.** Wet-on-wet process for producing multicoat colour and/or effect coating systems which comprise at least one functional coat and at least one solid-colour and/or effect topcoat or alternatively at least one colour and/or effect basecoat and at least one clearcoat in which process

(1) aqueous functional coating materials are applied to primed or unprimed substrates, and then

(2) the resulting films of the aqueous functional coating materials, without being fully cured, are dried,

(3) the dried films (2) of the aqueous functional coating materials are coated with aqueous solid-colour topcoat materials, and then

(4) the films (2) and (3) are cured together, to give the functional coats and the solid-colour topcoats;
or alternatively

(3) the dried films (2) of the aqueous functional coating materials are coated with aqueous basecoat materials, and then

(4) the resulting aqueous basecoat films (3), without being fully cured, are coated with clearcoat materials, and then

(5) the films (2), (3), and (4) are cured together, to give the functional coats, the basecoats, and the clearcoats;
or alternatively

(3) the dried films (2) of the aqueous functional coating materials are coated with aqueous basecoat materials,

(4) the resulting aqueous basecoat films (3) and the dried films (2) are cured together, to give the functional coats and the basecoats, and

(5) the aqueous basecoats are coated with clearcoat materials, and then

(6) the resulting clearcoat films (5) are cured, to give the clearcoats;

**characterized in that** aqueous functional coating materials are used comprising

(A) at least one crosslinkable binder,

(B) at least one separate, water-soluble and/or -dispersible crosslinking system which independently effects partial or complete crosslinking in and/or on the matrix of the wet, drying and/or dried films (2) of the aqueous functional coating materials before the binders (A) crosslink completely, and

(C) at least one pigment.

**2.** Process according to Claim 1, **characterized in that** the binders (A) are selected from the group consisting of ionically or nonionically, and also ionically and nonionically, stabilized polyurethanes which are saturated, unsaturated and/or grafted with olefinically unsaturated compounds.

**3.** Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the crosslinking system (B) is selected from the group consisting of crosslinking systems curable physically, thermally, with actinic radiation, and both thermally and with actinic radiation.

**4.** Process according to Claim 2 or 3, **characterized in that** the crosslinking system (B) is selected from the group consisting of crosslinking systems curable thermally or both thermally and with actinic radiation.

**5.** Process according to Claim 4, **characterized in that** the crosslinking system (B) is selected from the group consisting of thermally externally crosslinking and self-crosslinking systems.

**6.** Process according to Claim 5, **characterized in that** the crosslinking system (B) is crosslinked thermally by way of keto groups and hydrazide groups.

**7.** Process according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the pigments (C) are selected from the group consisting of colour and/or effect pigments, fluorescent pigments, electrically conductive pigments, and magnetically shielding pigments, metal powders, organic and inorganic, transparent and opaque fillers, and nanoparticles.

**8.** Process according to any of Claims 1 to 7, **characterized in that** the primer on the substrates is prepared by applying electrocoat materials, overcoating the resulting electrocoat films, without fully curing them, with the aqueous functional coating materials and the solid-colour topcoat materials or alternatively with the aqueous functional coating materials, the aqueous basecoat materials, and the clearcoat materials, then curing all films together or curing the electrocoat films, the films of the functional coating materials, and the aqueous basecoat films together and the clearcoat films separately.

**9.** Aqueous functional coating materials comprising

(A) at least one binder,

(B) at least one separate, water-soluble and/or -dispersible crosslinking system which independently effects partial or complete crosslinking in and/or on the matrix of the wet, drying and/or dried films (2) of the aqueous functional coating materials before the binders (A) crosslink completely, and

(C) at least one pigment,

and the crosslinking system (B) comprising or consisting of

(B1) at least one constituent containing on average per molecule at least two keto groups, and

(B2) at least one constituent containing on average per molecule at least two hydrazide groups, and/or

(B3) at least one constituent containing on average per molecule at least two keto groups and at least two hydrazide groups.

**10.** Aqueous functional coating materials according to Claim 9, **characterized in that** the binders (A) are selected from the group consisting of ionically or nonionically, and also ionically and nonionically, stabilized polyurethanes which are saturated, unsaturated and/or grafted with olefinically unsaturated compounds.

11. Aqueous functional coating materials according to Claim 9 or 10, **characterized in that** the pigments (C) are selected from the group consisting of colour and/or effect pigments, fluorescent pigments, electrically conductive pigments, and magnetically shielding pigments, metal powders, organic and inorganic, transparent and opaque fillers, and nanoparticles.

12. Aqueous functional coating materials according to any of Claims 9 to 11, **characterized in that** the pigment:binder ratio is from 0.1:1 to 3:1.

13. Use of the aqueous functional coating materials according to any of Claims 9 to 12 to produce multicoat colour and/or effect coating systems.

14. Use according to Claim 13, **characterized in that** the aqueous functional coating materials are used to produce functional coats, primer-surfacer coats, antistoneship primer coats, solid-colour topcoats, or basecoats.

**Revendications**

1. Procédé humide-humide de réalisation de peintures en plusieurs couches qui apportent une couleur et/ou un effet et qui contiennent au moins une couche fonctionnelle et au moins une peinture en une seule couche qui apporte une couleur et/ou un effet ou, en variante, au moins une peinture de base qui apporte une couleur et/ou un effet et au moins un vernis, le procédé comportant les étapes qui consistent à:

   (1) appliquer des enduits fonctionnels aqueux sur des supports recouverts ou non d'une couche de base,
   (2) sécher ensuite, sans les durcir complètement, les couches d'enduits fonctionnels aqueux ainsi obtenues,
   (3) revêtir les couches séchées (2) d'enduits fonctionnels aqueux de peintures aqueuses en une seule couche et
   (4) durcir ensemble les couches (2) et (3) pour obtenir les couches fonctionnelles et les peintures en une seule couche
   ou, en variante,
   (3) appliquer des peintures à base d'eau sur les couches séchées (2) d'enduits fonctionnels aqueux,
   (4) appliquer ensuite du vernis sur les couches (3) de peintures à base d'eau ainsi obtenues, sans durcir complètement celles-ci et
   (5) durcir ensuite ensemble les couches (2), (3) et (4) pour obtenir les couches fonctionnelles, les peintures de base et les vernis
   ou, en variante,
   (3) revêtir de peintures à base d'eau les couches séchées (2) d'enduits fonctionnels aqueux,
   (4) durcir ensemble les couches (3) de peintures à base d'eau ainsi obtenues et les couches séchées (2) pour obtenir les couches fonctionnelles et les peintures de base,
   (5) appliquer du vernis sur les peintures à base d'eau et
   (6) durcir ensuite les couches de vernis qui en résultent (5) pour obtenir les vernis,

   **caractérisé en ce que** l'on utilise des enduits fonctionnels aqueux qui contiennent:

   (A) au moins un liant réticulable,
   (B) au moins un système de réticulation séparé, soluble dans l'eau et/ou dispersible dans l'eau, qui réticule partiellement ou totalement de lui-même dans et/ou sur la matrice des couches (2) humides, en cours de séchage et/ou sèches d'enduits fonctionnels aqueux avant que les liants (A) réticulent et
   (C) au moins un pigment.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on sélectionne les liants (A) dans le groupe constitué des polyuréthanes saturés ou insaturés et stabilisés en conditions ioniques ou non ioniques ainsi qu'ioniques et non ioniques et greffés sur des composés oléfiniquement insaturés.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**on sélectionne le système de réticulation (B) dans le groupe constitué des systèmes de réticulation durcissables physiquement, thermiquement, par rayonnement actinique ainsi que thermiquement et par rayonnement actinique.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, **caractérisé en ce que** l'on sélectionne le système de réticulation (B) dans

le groupe constitué des systèmes de réticulation durcissables thermiquement ou thermiquement et par rayonnement actinique.

**5.** Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** l'on sélectionne le système de réticulation (B) dans le groupe constitué des systèmes de réticulation thermiquement hétéroréticulants et autoréticulants.

**6.** Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** l'on réticule thermiquement le système de réticulation (B) au moyen de groupes cétone et de groupes hydrazide.

**7.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on sélectionne les pigments (C) dans le groupe constitué des pigments, poudres métalliques, charges organiques ou minérales, transparentes ou opaques et nanoparticules qui apportent une couleur et/ou un effet, sont fluorescents, électriquement conducteurs ou offrent une protection magnétique.

**8.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** pour réaliser la couche de fond, on applique sur les supports une peinture par électrophorèse, on recouvre sans les durcir complètement les couches de peinture d'électrophorèse obtenues par les enduits fonctionnels aqueux et les peintures en une seule couche ou, en variante, avec les enduits fonctionnels aqueux, les peintures à base d'eau et les vernis, et ensuite on durcit ensemble toutes les couches ou on durcit les couches de peinture d'électrophorèse, les couches d'enduits fonctionnels et les couches de peintures à base d'eau, d'une part, et les couches de vernis, d'autre part.

**9.** Enduit fonctionnel aqueux qui contient:

(A) au moins un liant,
(B) au moins un système de réticulation séparé, soluble dans l'eau et/ou apte à être dispersé dans l'eau, qui réticule partiellement ou totalement de lui-même dans et/ou sur la matrice des couches (2) humides, en cours de séchage et/ou sèches d'enduits fonctionnels aqueux avant que les liants (A) réticulent et
(C) au moins un pigment.

et dans lequel le système de réticulation (B) contient ou est constitué

(B1) d'au moins un composant dont la molécule contient au moins deux groupes cétone en moyenne statistique et
(B2) d'au moins un composant dont la molécule contient au moins deux groupes hydrazide en moyenne statistique
et/ou
(B3) d'au moins un composant dont la molécule contient en moyenne statistique au moins deux groupes cétone et au moins deux groupes hydrazide.

**10.** Enduits fonctionnels aqueux selon la revendication 9, **caractérisés en ce qu'**on sélectionne les liants (A) dans le groupe constitué des polyuréthanes saturés ou insaturés et stabilisés en conditions ioniques ou non ioniques ainsi qu'ioniques et non ioniques et greffés sur des composés oléfiniquement insaturés.

**11.** Enduits fonctionnels aqueux selon la revendication 9 ou 10, **caractérisés en ce que** l'on sélectionne les pigments (C) dans le groupe constitué des pigments, poudres métalliques, charges organiques ou minérales, transparentes ou opaques et nanoparticules qui apportent une couleur et/ou un effet, sont fluorescents, électriquement conducteurs ou offrent une protection magnétique.

**12.** Enduits fonctionnels aqueux selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, **caractérisés en ce que** le rapport pigment-liant est compris entre 0,1:1 et 3:1.

**13.** Utilisation des enduits fonctionnels aqueux selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 pour réaliser des peintures en plusieurs couches qui apportent une couleur et/ou un effet.

**14.** Utilisation selon la revendication 13, **caractérisée en ce qu'**on utilise les enduits fonctionnels aqueux pour réaliser des couches fonctionnelles, des charges, des peintures de fond qui protègent contre les impacts de gravillons, des peintures en une seule couche et des peintures de base.