

(19)



(11)

EP 2 393 610 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.04.2014 Patentblatt 2014/18

(51) Int Cl.:
B05D 7/00 (2006.01) B05D 7/16 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10700302.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/000146

(22) Anmeldetag: **14.01.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/089015 (12.08.2010 Gazette 2010/32)

(54) **BESCHICHTUNGSMITTEL FÜR KORROSIONSTABILE LACKIERUNGEN**

COATING AGENT FOR CORROSION-RESISTANT COATINGS

PRODUIT DE REVÊTEMENT POUR PEINTURES RÉSISTANTES À LA CORROSION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **05.02.2009 DE 102009007630**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.12.2011 Patentblatt 2011/50

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

(72) Erfinder:
• **RICHERT, Michael
48282 Emsdetten (DE)**
• **DUSCHEK, Wolfgang
48165 Münster (DE)**
• **DORNBUSCH, Michael
58513 Lüdenscheid (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 4 438 504

EP 2 393 610 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

- 5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungsmittel für korrosionsstabile Lackierungen, insbesondere für farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen.

Stand der Technik

- 10 **[0002]** Moderne Kraftfahrzeuge weisen gewöhnlich farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen auf. In der Regel umfassen diese Mehrschichtlackierungen eine Elektrotacklackierung, eine Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht, eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und eine Klarlackierung. Die Mehrschichtlackierungen werden vorzugsweise mit Hilfe sogenannter Naß-in-naß-Verfahren hergestellt, bei denen man auf eine getrocknete, nicht gehärtete Basislackschicht eine Klarlackschicht appliziert, wonach man zumindest Basislackschicht und Klarlackschicht gemeinsam thermisch härtet. In dieses Verfahren kann auch die Herstellung der Elektrotacklackierung und der Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht einbezogen werden.
- 15 **[0003]** Dabei sind die Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten entscheidend für so wesentliche technologische Eigenschaften wie Schlagfestigkeit und Glätte und Verlauf der Gesamtlackierung. An die Qualität der Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten werden deshalb besonders hohe Anforderungen gestellt. Sie müssen auch in einfacher und hervorragend reproduzierbarer Weise herstellbar sein.

- [0004]** Die Automobilindustrie ist weiterhin bestrebt, die Trockenschichtdicken der Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten zu verringern, um die Rohstoff- und Energiekosten zu senken, ohne dass es hierbei zu einer Verschlechterung des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils der Mehrschichtlackierungen, insbesondere zu einer Verschlechterung der UV-Stabilität, kommt.

- 25 **[0005]** Zur Lösung dieser Probleme haben die aus den Patentanmeldungen DE 44 38 504 A1, WO 2005/021168 A1 und WO 2006/062666 A1 bekannten Verfahren wichtige Beiträge geleistet. Bei den Verfahren wird ein Substrat mit einem Elektrotacklack beschichtet. Die resultierende Elektrotacklackschicht wird eingebrannt. Die Elektrotacklackschicht wird mit einem ersten, physikalisch oder thermisch härtbaren, wäßrigen Basislack beschichtet. Die resultierende erste Basislackschicht wird, ohne sie zuvor vollständig zu härten, mit einem zweiten, thermisch härtbaren, wäßrigen Basislack beschichtet. Die resultierende zweite Basislackschicht wird, ohne sie zuvor vollständig zu härten, mit einem Klarlack beschichtet, wodurch eine Klarlackschicht resultiert. Anschließend werden die erste und zweite Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam eingebrannt. Der erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wäßrige Basislack enthält als Bindemittel mindestens ein wasserverdünnbares Polyurethanharz, insbesondere acrylierte Polyurethane.
- 30 Der erste Basislack kann unter anderem Titandioxid als Pigment, Talkum als Füllstoff und UV-Absorber enthalten. Der erste Basislack liefert eine erste Basislackierung oder Funktionsschicht, die bei Trockenschichtdicken $< 35 \mu\text{m}$, vorzugsweise von etwa $15 \mu\text{m}$, die herkömmlichen Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten ohne Verlust von wesentlichen technologischen Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen zu ersetzen vermag. Weiterhin gewährleistet der Einsatz von UV-Absorbern, insbesondere UVabsorbierenden Pigmenten, wie in WO 2005/021168 A1 und WO 2006/062666 A1 beschrieben, daß die UV-Stabilität der betreffenden Mehrschichtlackierungen gewährleistet ist.

- 35 **[0006]** Werden die vorbeschriebenen Mehrschichtlackierungen einer Belastung durch Steinschlag ausgesetzt, so treten trotz deren hoher Steinschlagbeständigkeit Abplatzungen des gesamten Schichtverbunds auf, bei welchem das blanke metallische Substrat freigelegt und einem Angriff durch Korrosion ausgesetzt wird. Diese Korrosion äußert sich in Bildung von Blistern, das heißt blasenartigen Aufwerfungen der Mehrschichtlackierung, begleitet durch eine fortschreitende Vergrößerung der durch den Steinschlag freigelegten Fläche, welche durch die korrosive Unterwanderung der Mehrschichtlackierung ausgehend von der Korrosion am blanken metallischen Substrat bedingt sind.

- 40 **[0007]** Es besteht daher das Bedürfnis, Beschichtungsmittel für Mehrschichtlackierungen zu entwickeln, bei welchen das durch Schlagbeanspruchung freigelegte blanke metallische Substrat durch Korrosionsschutzmittel geschützt werden, welche bereits im Schichtverbund vorhanden sind. Dabei müssen die Korrosionsschutzmittel eine einerseits ausreichend hohe Mobilität aufweisen, um zum freigelegten metallischen Substrat zu gelangen, andererseits gut im Schichtverbund eingebunden sein, um ein unnötiges Ausbluten in Feuchtezyklen durch osmotischen Druck zu verhindern.

- 45 **[0008]** Die in der Elektrotacklackschicht üblicherweise verwendeten Korrosionsschutzmittel sind pigmentförmig und werden als Pigmentpasten zugegeben. Niedermolekulare Korrosionsschutzmittel können nur dann beim Abscheidungsprozeß an die Grenzfläche zwischen Substrat und Lack gelangen und somit abgeschieden werden, wenn diese eine positive Ladung tragen, wobei solche Korrosionsschutzmittel die Eigenschaften des gesamten Lack-Beckens und somit der Lackierung meistens beeinträchtigen. Pigmentförmige Korrosionsschutzmittel weisen in der Regel aufgrund ihrer Teilchengröße gar keine oder eine nur sehr geringe Mobilität auf.

[0009] In DE 103 00 751 A1 werden Beschichtungsmittel beschrieben, welche bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, Wasser und/oder Lösemittel enthalten können, die erfindungsgemäß für die direkte Beschichtung von Metallen, insbesondere für die Beschichtung von Metallbändern, bestimmt sind, die aber auch über einer Elektrotauchlackschicht aufgebracht sein können. Die Beschichtungsmittel werden mit aktinischer Strahlung gehärtet und enthalten niedermolekulare organische Korrosionsschutzmittel und vorzugsweise weitere anorganische Korrosionsschutzpigmente. Neben den Korrosionsschutzmitteln und/oder -pigmenten können weiterhin Farbpigmente im Beschichtungsmittel anwesend sein. Eine Mehrschichtlackierung in der Automobilserienlackierung, wie einleitend dargestellt, wird nicht beschrieben.

[0010] Setzt man zur Beschichtung einer Elektrotauchlackschicht, insbesondere über Elektrotauchlackschichten bei der Automobilserienlackierung, ein Beschichtungsmittel ein, welches mit aktinischer Strahlung gehärtet wird, so wird die Elektrotauchlackschicht durch Photodegradation empfindlich geschädigt, was zu deutlich verminderter Haftung der Elektrotauchlackschicht und damit zu erhöhter korrosiver Unterwanderung der Schicht in Nachbarschaft zum blanken metallischen Substrat führt, wobei dies durch die vorliegende Erfindung gerade vermieden werden soll. Weiterhin sind die Applikationseigenschaften der in DE 103 00 751 A1 beschriebenen Beschichtungsmittel nur mit hohem Aufwand auf die Applikationsbedingungen einstellbar, insbesondere hinsichtlich der Rheologie, wie sie für die vorbeschriebenen Mehrschichtlackierungen in der Automobilserienlackierung notwendig sind.

Die Aufgabe der Erfindung

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Beschichtungsmittel für korrosionsstabile Beschichtungen, insbesondere für farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf vorzugsweise metallischen Substraten bereitzustellen, umfassend, in dieser Reihenfolge übereinander liegend,

- (1) mindestens eine erste Basislackierung aus Basislack (A),
- (2) bevorzugt mindestens eine zweite Basislackierung aus Basislack (B) und
- (3) mindestens eine transparente Lackierung aus Klarlack (C), vorzugsweise herstellbar durch sukzessive Applikation mindestens eines thermisch härtbaren, vorzugsweise wäßrigen Basislacks (A), bevorzugt mindestens eines thermisch härtbaren, vorzugsweise wäßrigen Basislacks (B) und mindestens eines Klarlacks (C) auf ein ungrundiertes Substrat oder vorzugsweise auf ein mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) oder besonders bevorzugt auf ein mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) zumindest teilweise beschichtetes Substrat, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen. Insbesondere sollte die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung eine gute Haftung zu den benachbarten Lackschichten sowie im Besonderen eine deutlich reduzierte Korrosion nach Schlagbelastung, die durch korrosive Unterwanderung des Mehrschichtverbunds ausgehend von freigelegtem blanken metallischen Substrat ausgelöst wird, aufweisen. Desweiteren sollte die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit insbesondere mit im Basislack (A) gut einarbeitbaren Komponenten erreicht werden. Weiterhin soll der physikalisch oder thermisch härtbare, vorzugsweise wäßrige Basislack (A) in einfacher Weise auf der Basis handelsüblicher, vorzugsweise wäßriger Basislacke bereitgestellt werden können und erste Basislackierungen liefern, die selbst in einer Schichtdicke von etwa 15 µm herkömmliche Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten in vollem Umfang ersetzen können, ohne dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen, insbesondere der Steinschlagschutz und die UV-Stabilität auch nach Langzeitexposition, nachteilig beeinflusst werden. Dabei sollte das neue Verfahren in bereits vorhandenen Anlagen für die Applikation von Basislacken durch elektrostatische Spritzapplikation und pneumatische Applikation durchgeführt werden können, ohne daß hierfür Umbauten notwendig werden.

Die erfindungsgemäße Lösung

[0012] Demgemäß wurden eine farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung auf Substraten gefunden, umfassend, in dieser Reihenfolge übereinander liegend,

- (1) mindestens eine erste farb- und/oder effektgebende Basislackierung aus Basislack (A),
- (2) bevorzugt mindestens eine zweite farb- und/oder effektgebende Basislackierung aus Basislack (B) und
- (3) mindestens eine transparente Lackierung aus Klarlack (C), gefunden, vorzugsweise herstellbar durch sukzessive Applikation mindestens eines thermisch härtbaren wäßrigen Basislacks (A), mindestens eines thermisch härtbaren wäßrigen Basislacks (B) und gegebenenfalls mindestens eines Klarlacks (C) auf ein ungrundiertes oder vorzugsweise auf ein mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat oder besonders bevorzugt auf ein mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) zumindest teilweise beschichtetes Substrat und gemeinsame Härtung

(a) der resultierenden Naßschichten aus den Basislacken (A) und (B) und gegebenenfalls des Klarlacks (C) oder
(b) aus den Basislacken (A) und (B) und gegebenenfalls des Klarlacks (C) sowie gegebenenfalls der nicht oder
nur partiell gehärteten Grundierung (G),

bei welcher der Basislack (A)

- (a.1) mindestens ein Bindemittel,
- (a.2) mindestens ein farb- oder effektgebendes Pigment und
- (a.3) mindestens eine korrosionsinhibierende niedermolekulare Komponente, welche einen aromatischen Grundkörper (GK) mit mindestens zwei an (GK) kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonator-Eigenschaft und/oder am aromatischen Grundkörper (GK) kovalent gebundene Substituenten (SU), welche mindestens zwei kovalent gebundene einzähnige potentiell anionische Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonator-Eigenschaft aufweisen, wobei die Liganden (L) bei der thermischen Härtung der Mehrschichtlackierung ihre Eigenschaft als Chelatbildner nicht verlieren,

enthält.

[0013] Im Hinblick auf den Stand der Technik war es für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgaben, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lagen, die Reduktion der Blisterkorrosion bei gleichzeitig verbesserter Haftung zwischen Basislackierung aus Basislack (A) und Grundierung (G) beziehungsweise zum freien metallischen Substrat, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung gelöst werden konnten. Der erfindungsgemäß eingesetzte thermisch härtbare, wäßrige Basislack (A) konnte in einfacher Weise auf der Basis handelsüblicher wäßriger Basislacke bereitgestellt werden und lieferte erste, farb- und/oder effektgebende Basislackierungen (A), die selbst in einer Schichtdicke von etwa 15 µm herkömmliche Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten in vollem Umfang ersetzen konnten, ohne dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen, insbesondere der Steinschlagschutz und die UV-Stabilität auch nach Langzeitexposition, nachteilig beeinflusst wurden. Dabei konnte der wäßrige Basislack (A) in bereits vorhandenen Anlagen für die Applikation von Basislacken durch elektrostatische Spritzapplikation und pneumatische Spritzapplikation durchgeführt werden, ohne dass hierfür Umbauten notwendig wurden.

Ausführliche Beschreibung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung und des Verfahrens zu deren Applikation

Der Basislack (A)

Das Bindemittel (a.1) des Basislacks (A)

[0014] Der bevorzugt thermisch härtbare und besonders bevorzugt wäßrige Basislack (A), der für die nachstehend beschriebene Mehrschichtlackierung eingesetzt wird, enthält als wesentlichen Bestandteil mindestens ein Bindemittel (a.1), welches bevorzugt funktionelle Gruppen (Gr) aufweist. Besonders bevorzugte funktionelle Gruppen (Gr) sind Hydroxyl-, Carbamat-, Epoxy-, Amino- und/oder Isocyanatgruppen, wobei Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen (Gr) ganz besonders bevorzugt sind. Dabei können prinzipiell alle thermisch härtbaren Bindemittel mit solchen Merkmalen eingesetzt werden, die für den Einsatz in organischen und/oder wäßrigen Basislacken bekannt sind.

[0015] Geeignete Bindemittel (a.1) für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln sind beispielsweise in den Patentanmeldungen DE 44 38 504 A1, EP 0 593 454 B1, DE 199 48 004 A1, EP 0 787 159 B1 und WO 2005/021168 A1 beschrieben. Bevorzugt werden die in EP 0 593 454 B1, EP 0 787 159 B1, DE 199 48 004 A1 und/oder WO 2005/021168 A1 beschriebenen Bindemittel eingesetzt, wobei neben diesen Bindemitteln noch weitere Bindemittel eingesetzt werden können.

[0016] Bevorzugt enthalten die Bindemittel (a.1) Kombinationen aus mindestens 2 Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der bevorzugt wasserverdünnbaren Polyesterharzen (a.1.1), bevorzugt wasserverdünnbaren Polyurethanharzen (a.1.2) und/oder bevorzugt wasserverdünnbaren Polyacrylatharzen (a.1.3).

[0017] Besonders bevorzugt werden als Komponente (a.1.1) die in EP 0 593 454 B1, Seite 8, Zeile 3 bis Seite 9, Zeile 42 beschriebenen wasserverdünnbaren Polyesterharze eingesetzt. Solche Polyesterharze (a.1.1) sind erhältlich, indem

(a.1.1.1) Polyole oder ein Gemisch von Polyolen und

(a.1.1.2) Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhydride oder ein Gemisch aus Polycarbonsäure und/oder Polycarbonsäureanhydriden zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 20 bis 70, vorzugsweise 25 bis 55 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und einer Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 30 bis 200, vorzugsweise 45 bis 100 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil umgesetzt werden.

[0018] Die für die Herstellung der wasserverdünnbaren Polyesterharze (a.1.1) bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.1.1) sind in EP 0 593 454 B1 auf Seite 8, Zeilen 26 bis 51, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.1.2) in EP 0 593 454 B1 auf Seite 8, Zeile 52, bis Seite 9, Zeile 32 beschrieben. Die Herstellung der Polyesterharze (a.1.1) und deren Neutralisation sind in EP 0 593 454 B1 auf Seite 9, Zeilen 33 bis 42, beschrieben.

[0019] Besonders bevorzugt werden als Komponente (a.1.2) die in EP 0 593 454 B1, Seite 5, Zeile 42 bis Seite 8, Zeile 2 beschriebenen wasserverdünnbaren Polyurethanharze eingesetzt. Solche Polyurethanharze (a.1.2) sind erhältlich, indem

(a.1.2.1) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen,

(a.1.2.2) ein Polyisocyanat oder ein Gemisch aus Polyisocyanaten,

(a.1.2.3) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen,

(a.1.2.4) gegebenenfalls mindestens eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 600 Dalton oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und (a.1.2.5) gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Polyoxyalkylengruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen

miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird. Das solchermaßen hergestellte Polyurethanharz weist bevorzugt eine Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 10 bis 60 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und eine Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 150 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil auf.

[0020] Die für die Herstellung der wasserverdünnbaren Polyurethanharze (a.1.2) bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.2.1) sind in EP 0 593 454 B1 auf Seite 6, Zeilen 6 bis 42, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.2.2) in EP 0 593 454 B1 auf Seite 6, Zeile 43, bis Seite 7, Zeile 13, wobei ganz besonders bevorzugt Polyisocyanate auf Basis Isophorondiisocyanat und Tetramethylxyloldiisocyanat eingesetzt werden, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.2.3) in EP 0 593 454 B1 auf Seite 7, Zeilen 14 bis 30, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.2.4) in EP 0 593 454 B1 auf Seite 7, Zeilen 31 bis 53, und die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.2.5) in EP 0 593 454 B1 auf Seite 7, Zeile 54 bis 58, beschrieben. Die Herstellung der Polyurethanharze (a.1.1) und deren Neutralisation sind in EP 0 593 454 B1 auf Seite 7, Zeile 59, bis Seite 8, Zeile 2, beschrieben.

[0021] Als Komponente (a.1.3) können wasserverdünnbare Polyacrylatharze eingesetzt werden, wie sie beispielweise in EP 0 593 454 B1 beschrieben werden. Bevorzugt werden als Komponenten (a.1.3) wasserverdünnbare Polyacrylatharze, die in Gegenwart von Polyurethan-Präpolymeren (a.1.3.1) hergestellt werden, die gegebenenfalls Einheiten mit polymerisierbaren Doppelbindungen aufweisen.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden wasserverdünnbare polyurethanmodifizierte Polyacrylate (a.1.3) gemäß der EP 0 787 159 B1 eingesetzt.

[0023] Solche wasserverdünnbaren polyurethanmodifizierten Polyacrylate (a.1.3) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erhältlich, indem in einer ersten Stufe in Gegenwart einer Lösung eines Polyurethan-Präpolymeren

(a.1.3.1), welches im wesentlichen keine polymerisierbaren Doppelbindungen aufweist, ein Gemisch aus

(a.1.3.a.1) einem im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus (Meth)acrylsäureestern,

(a.1.3.a.2) einem ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül aufweist und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und

(a.1.3.a.3) einem im wesentlichen carboxylgruppenfreien von (a.1.3.a.1) und (a.1.3.a.2) verschiedenen Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren polymerisiert wird, wobei das Polyurethan-Präpolymer

(a.1.3.1) kein vernetztes Polyurethanharz ist,

wobei anschließend in einer zweiten Stufe nach Zugabe eines Gemischs aus

(a.1.3.b.1) einem mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und

(a.1.3.b.2) einem im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, weiter polymerisiert wird nachdem mindestens 80 Gew.-% der in der ersten Stufe zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind, und

[0024] in einer abschließenden Stufe nach Beendigung der Polymerisation das polyurethanmodifizierte Polyacrylat (a.1.3) neutralisiert wird und anschließend in Wasser dispergiert wird.

[0025] Die monomeren Komponenten (a.1.3.a.1), (a.1.3.a.2), (a.1.3.a.3), (a.1.3.b.1) und (a.1.3.b.2) werden in Art und Menge so ausgewählt, daß das aus den vorgenannten Komponenten erhaltene Polyacrylatharz eine Säurezahl nach

DIN EN ISO 3682 von 20 bis 100 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und eine Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 150 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil aufweist. Die bevorzugten Gewichtsanteile der vorgenannten Komponenten sind in EP 0 787 159 B1 auf Seite 3, Zeilen 4 bis 6, beschrieben.

[0026] Die für die Herstellung der wasserverdünnbaren polyurethanmodifizierten Polyacrylatharze (a.1.3) bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.1) sind in EP 0 787 159 B1 auf Seite 3, Zeile 38, bis Seite 6, Zeile 13, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.a.1) in EP 0 787 159 B1 auf Seite 3, Zeilen 13 bis 20, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.a.2) in EP 0 787 159 B1 auf Seite 3, Zeilen 21 bis 33, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.a.3) in EP 0 787 159 B1 auf Seite 3, Zeilen 34 bis 37, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.b.1) in EP 0 787 159 B1 auf Seite 6, Zeilen 33 bis 39, und die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.b.2) in EP 0 787 159 B1 auf Seite 6, Zeilen 40 bis 42 beschrieben.

[0027] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden wasserverdünnbare polyurethanmodifizierte Polyacrylate (a.1.3), die in Gegenwart von Polyurethan-Präpolymeren (a.1.3.1) hergestellt werden, die Einheiten mit polymerisierbaren Doppelbindungen aufweisen, eingesetzt. Solche Pfpfpmischpolymerisate und deren Herstellung sind beispielsweise aus EP 0 608 021 A1, DE 196 45 761 A1, DE 197 22 862 A1, WO 98/54266 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 522 420 A2 und DE 100 39 262 A1 bekannt.

[0028] Dabei werden vorzugsweise als wasserverdünnbare polyurethanmodifizierte Polyacrylate (a.1.3) auf Basis von Pfpfpmischpolymerisaten solche eingesetzt, wie sie in DE 199 48 004 A1 beschrieben sind. Dabei wird die Polyurethanpräpolymer-Komponente (a.1.3.1) hergestellt, indem man

- (1) mindestens ein Polyurethanpräpolymer, das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, mit
- (2) mindestens einem Addukt, das erhältlich ist, indem man mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat und mindestens eine Verbindung, enthaltend mindestens zwei isocyanatreaktive funktionelle Gruppen, zur Reaktion bringt,

so miteinander umsetzt, dass mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe im Addukt verbleibt.

[0029] Die bevorzugten in obigem Schritt (1) eingesetzten Polyurethanpräpolymere werden in DE 199 48 004 A1, Seite 4, Zeile 19, bis Seite 8, Zeile 4, beschrieben. Die bevorzugten in obigem Schritt (2) eingesetzten Addukte werden in DE 199 48 004 A1, Seite 8, Zeile 5, bis Seite 9, Zeile 40 beschrieben. Bevorzugt wird die Pfpfpmischpolymerisation, wie in DE 199 48 004 A1, Seite 12, Zeile 62, bis Seite 13, Zeile 48, beschrieben, mit den in DE 199 48 004 A1, Seite 11, Zeile 30, bis Seite 12, Zeile 60, beschriebenen Monomeren durchgeführt. Zur Verwendung in dem erfindungsgemäß einzusetzenden, wässrigen Basislack (A) wird das Pfpfpmischpolymerisat (a.1.3), partiell oder vollständig neutralisiert, wodurch ein Teil oder alle der potenziell anionischen Gruppen, d. h. der Säuregruppen, in anionische Gruppe umgewandelt werden. Geeignete Neutralisationsmittel sind aus der DE 44 37 535 A1, Seite 6, Zeilen 7 bis 16, oder der DE 199 48 004 A1, Seite 7, Zeilen 4 bis 8, bekannt.

[0030] Der Gehalt an Bindemittel (a.1) im Basislack (A) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt an (a.1) im Basislack (A), bezogen auf den Festkörper des Basislacks (A), bei 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere bei 15 bis 85 Gew.-%.

Das Pigment (a.2) des Basislacks (A)

[0031] Der Basislack (A) enthält mindestens ein farb- oder effektgebendes Pigment (a.2). Vorzugsweise kann das Pigment (a.2) aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden, fluoreszierenden und phosphoreszierenden Pigmenten, insbesondere aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden Pigmenten, oder deren Mischungen ausgewählt werden. Ganz besonders bevorzugt weist das Pigment (a.2) UV-absorbierende Bestandteile auf.

[0032] Beispiele geeigneter Effektpigmente, die auch farbgebend sein können, sind Metallplättchenpigmente, wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen, sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, die Farbtöne von Rosa bis Braunrot aufweisen oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpf 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.

[0033] Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente wie Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramarinblau, 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.

[0034] Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

[0035] Ergänzend wird auf Römpf 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, »Metallkomplex-Pigmente«, verwiesen.

[0036] Beispiele für fluoreszierende und phosphoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

[0037] Der Gehalt an den Pigmenten (a.2) im Basislack (A) kann sehr breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Intensität der Effekte, insbesondere der optischen Effekte, und/oder dem Buntton, der oder die eingestellt werden soll oder sollen.

[0038] Vorzugsweise sind die Pigmente (a.2) im Basislack (A) in einer Menge von 0,5 bis 60, bevorzugt 0,5 bis 45, besonders bevorzugt 0,5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 35 und insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des Basislacks (A), enthalten.

[0039] Bevorzugt werden die Pigmente (a.2) zur Erleichterung der Einarbeitbarkeit in den Basislack (A) mit mindestens einem vorstehend beschriebenen Bestandteil des Bindemittels (a.1) angerieben. Besonders bevorzugt wird die vorstehend beschriebene Komponente (a.1.2) des Bindemittels (a.1) zur Anreibung eingesetzt.

[0040] Besonders bevorzugt enthält der Basislack (A) mindestens ein UV-Strahlung absorbierendes Pigment (a.2.1). Vorzugsweise werden die UV-Strahlung absorbierenden Pigmente (a.2.1) aus der Gruppe, bestehend aus Titandioxid-Pigmenten und Ruß-Pigmenten, ausgewählt.

[0041] Der Gehalt an UV-Strahlung absorbierenden Pigmenten, insbesondere an Titandioxid- und/oder Ruß-Pigmenten (a.2.1) im Basislack (A) kann variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem Grad der Transmission der UV-Strahlung, der durch die weiteren Pigmente im Basislack (A) und/oder in den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung hervorgerufen wird. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Titandioxid-Pigment (a.2.1) im Basislack (A) bezogen auf den Festkörper des Basislacks (A), bei 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere bei 0,5 bis 40 Gew.-%. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Ruß-Pigment (a.2.1) im Basislack (A), bezogen auf den Festkörper des Basislacks (A), bei 0,005 bis 5 Gew.-%, insbesondere bei 0,01 bis 2 Gew.-%

Die korrosionsinhibierende Komponente (a.3) des Basislacks (A)

[0042] Die korrosionsinhibierende Komponente (a.3) weist einen aromatischen Grundkörper (GK) mit mindestens zwei an (GK) kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonoreigenschaft, wobei sich die Liganden (L1) und (L2) am aromatischen Grundkörper (GK) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung befinden, und/oder mit mindestens einem am aromatischen Grundkörper (GK) kovalent gebundenen Substituenten (SU), welcher mindestens zwei kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonoreigenschaft, wobei sich die Liganden (L1) und (L2) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung am Substituenten (SU) befinden, aufweisen, auf, wobei die Liganden (L) eine gute Haftung auf dem metallischen Substrat ermöglichen und mit den bei der Korrosion des Substrats freigesetzten Metallionen Chelate bilden können (zu "Chelaten" vergleiche Römpf Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2005, Kapitel "Chelate"), und wobei die Liganden (L) bei der thermischen Härtung der Mehrschichtlackierung ihre Eigenschaft als Chelatbildner nicht verlieren und vorzugsweise vom Grundkörper (GK) in nur untergeordneten Anteilen, insbesondere in Anteilen von weniger als 25 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Liganden (L) abspalten.

[0043] Die Liganden (L) hemmen durch Komplexierung und/oder Belegung der Metalloberfläche die Korrosion durch Reduktion der für die Korrosion frei zugänglichen Anteil der Metalloberfläche und/oder bewirken eine Verschiebung des elektrochemischen Potentials der an der Metalloberfläche gebildeten Halbzelle. Ferner kann die Komponente (a.3) zusätzlich durch eine Pufferwirkung die für die Korrosion notwendige Verschiebung des pH-Werts des wässrigen Medium an der Grenzfläche zum Metall unterdrücken.

[0044] Bevorzugte aromatische Grundkörper (GK) für die Komponente (a.3) sind C6- bis C14-Aromaten, wie insbesondere Benzole und Naphthaline, und Heteroaromaten mit 5 bis 10 Atomen im aromatischen System, wie insbesondere Pyridine, Pyrimidine, Pyrazole, Pyrrole, Thiophene, Furane, Benzimidazole, Benzthiazole, Benztriazole, Benzoxazole, Chinoline, Isochinoline, Indane, Indene, Benzpyrone, sowie besonders bevorzugt Triazine, beziehungsweise Kombinationen der vorgenannten Grundkörper, wobei ein erster Grundkörper (GK1) einen oder weitere Grundkörper (GKn) als Substituenten aufweisen kann.

[0045] Die Liganden (L1) sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxyl-, Thiol- und/oder Aminogruppen sowie Ether- und/oder Thioethergruppen, wobei sich insbesondere in 1,2-Stellung, 1,3-Stellung und/oder 1,4-Stellung bevorzugt als Liganden (L2) weitere Gruppen mit freien Elektronenpaaren, wie insbesondere Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogruppen und/oder Carbonyl-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen und/oder Heteroatome am Grundkörper (GK), wie insbesondere Stickstoff- und Sauerstoffatome, und/oder Carben- und/oder Acetylengruppen befinden. Weiterhin bevorzugt sind am aromatischen Grundkörper (GK) kovalent gebundene Substituenten (SU), welche mindestens zwei kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1), ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogruppen sowie Ether- und/oder Thioethergruppen, und als Liganden (L2) weitere Gruppen mit freien Elektronenpaaren, wie insbesondere Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogruppen und/oder Carbonyl-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen, aufweisen wobei sich die Liganden (L1) und (L2) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung am Substituenten (SU) befinden.

[0046] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die vorgenannten Liganden (L1) und (L2) in 1,2-Stellung, 1,3-Stellung und/oder 1,4-Stellung sowohl am aromatischen Grundkörper (GK) als auch am Substituenten (SU) angeordnet.

[0047] Besonders bevorzugte Komponenten (a.3) sind in 1,2-Stellung mit Carbonylgruppen substituierte Aniline oder insbesondere Phenole und/oder Thiophenole, die gegebenenfalls weitere Substituenten aufweisen können oder Aromaten mit Alkoxysubstituenten, welche in 2- oder 3-Stellung eine weitere Hydroxy- oder Mercaptogruppe tragen, wie ganz besonders bevorzugt gegebenenfalls substituierte 2-Methoxyphenole oder -thiophenole, welche noch eine Aldehydgruppe oder Ketogruppe in 3- oder 4-Stellung aufweisen können, gegebenenfalls substituierte 2-Hydroxyphenylmethylketone oder 2-Mercaptophenylmethylketone, oder gegebenenfalls substituierte Triphenyltriazine, welche an mindestens einem Phenylsubstituenten einen Alkoxyrest tragen, welcher in 2- oder 3-Stellung eine weitere Hydroxy- oder Mercaptogruppe trägt.

[0048] Die Komponente (a.3) kann, wenn notwendig, in bekannter Weise hydrophil modifiziert werden. Hierfür werden insbesondere zusätzliche ionische und/oder nichtionische Substituenten am Grundkörper (GK) und/oder am Substituenten (SU) eingeführt. Insbesondere sind dies im Falle zusätzlicher anionischer Substituenten Phenolat-, Carboxylat-, Phosphonat- oder Phosphat-, Thiolat-, Sulfonat- und/oder Sulfatgruppen, im Falle zusätzlicher kationischer Substituenten Ammonium-, Sulfonium und/oder Phosphoniumgruppen, sowie im Falle zusätzlicher nichtionischer Gruppen oligo- oder polyalkoxylierte, besonders bevorzugt ethoxylierte, Substituenten, wobei diese Substituenten auch als zusätzliche Liganden (Ln) fungieren können.

[0049] Die Komponente (a.3) ist im Basislack (A) in Mengen von 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks (A), enthalten.

Die weiteren Bestandteile und die Herstellung des Basislacks (A)

[0050] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält der Basislack (A) eine Talkum-Komponente (a.4). Der Gehalt an Talkum (a.4) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt an (a.4), bezogen auf den Festkörper des Basislacks (A), bei 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-%. Darüber hinaus kann der Basislack (A) mindestens einen üblichen und bekannten Zusatzstoff (a.5) in wirklichen Mengen enthalten. Vorzugsweise wird der Zusatzstoff (a.5) oder werden die Zusatzstoffe (a.5) aus der Gruppe, bestehend aus verschiedenen Vernetzungsmitteln; aus von den Bindemitteln (a.1) verschiedenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln; aus von den Komponenten (a.2) bis (a.4) verschiedenen, organischen und anorganischen, farbigen, transparenten, opaken, organischen und anorganischen Pigmenten, Füllstoffen und Nanopartikeln, organischen Lösemitteln, Trockenstoffen, Antiabsetzmitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netzmitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, Filmbildehilfsmitteln, sowie rheologiesteuernenden Additiven und Flammenschutzmitteln ausgewählt.

[0051] Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (a.5) werden in der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1, Seite 14, Zeile 32, bis Seite 17, Zeile 5, beschrieben, wobei bevorzugt Aminoplastharze als überwiegende oder alleinige Vernetzungsmittel im Basislack (A) in den in DE 199 48 004 A1, Seite 16, Zeilen 6 bis 14, beschriebenen Mengen von 0,1 bis 30, bevorzugt 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks (A), enthalten sind.

[0052] Methodisch weist die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt vorzugsweise durch das Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischungen mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie insbesondere Rührkessel, Rührwerksmühlen, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Zahnkranzdispersatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung

[0053] Zwar kann die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung mit Hilfe aller üblichen und bekannten Methoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsstoffen appliziert werden, für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtlackierungen ist es aber von Vorteil, wenn der Basislack (A) mit Hilfe der elektrostatischen Spritzapplikation (ESTA), vorzugsweise mit Hochrotationsglocken, appliziert wird. Vorzugsweise wird der Basislack (A) in einer solchen Naßschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung der resultierenden Lackschicht aus dem Basislack (A) eine Trockenschichtdicke von 6 bis 25 μm , bevorzugt 7 bis 20 μm , besonders bevorzugt 8 bis 18 μm , resultiert.

[0054] In dem bevorzugten Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen wird der Basislack (A) sofort mit dem thermisch härtbaren, bevorzugt wäßrigen Basislack (B) beschichtet. Besonders bevorzugt wird die Basislackschicht aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zuerst abgelüftet oder getrocknet, dabei aber nicht oder nur partiell gehärtet, und anschließend mit dem thermisch härtbaren, bevorzugt wäßrigen Basislack (B) beschichtet.

[0055] Vorzugsweise handelt es sich bei dem thermisch härtbaren, wäßrigen Basislack (B) um einen üblichen und bekannten wäßrigen Basislack, wie er beispielsweise aus der Patentanmeldung WO 2005/021168, Seite 24, Zeilen 11 bis 28 bekannt ist.

[0056] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der wäßrige Basislack (B) wie der Basislack (A) die Komponente (a.3) in Mengen von 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks (B).

[0057] Zwar kann der Basislack (B) mit Hilfe aller üblichen und bekannten Methoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsstoffen appliziert werden, für das erfindungsgemäße Verfahren ist es aber von Vorteil, wenn er mit Hilfe der ESTA Hochrotation appliziert wird. Vorzugsweise wird er in einer solchen Naßschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung der resultierenden Basislackschicht (B) eine Trockenschichtdicke von 4 bis 25 μm , bevorzugt 5 bis 15 μm , besonders bevorzugt 6 bis 10 μm , resultiert. Vorzugsweise werden der Basislack (A) und der Basislack (B) mit einer solchen Naßschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung eine Gesamt-Trockenschichtdicke von Basislack (A) und Basislack (B) von insgesamt 10 bis 50 μm , bevorzugt 12 bis 35 μm , besonders bevorzugt 14 bis 28 μm , resultiert.

[0058] Die bevorzugten erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen werden durch sukzessive Applikation des Basislacks (A), bevorzugt mindestens eines thermisch härtbaren, vorzugsweise wäßrigen Basislacks (B) und mindestens eines Klarlacks (C)

- (i) auf ein ungrundiertes Substrat,
- (ii) vorzugsweise auf ein mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat oder
- (iii) besonders bevorzugt auf ein mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat

und gemeinsame Härtung

- (a) der resultierenden Naßschichten aus dem Basislack (A), dem Basislack (B) und dem Klarlack (C) oder
- (b) der resultierenden Naßschichten aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, dem Basislack (B) und dem Klarlack (C) sowie aus gegebenenfalls der nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G)

hergestellt.

[0059] Verfahren dieser Art sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 38 504 A 1, Seite 4, Zeile 62, bis Seite 5, Zeile 20, und Seite 5, Zeile 59, bis Seite 6, Zeile 9, sowie aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1, Seite 17, Zeile 59, bis Seite 19, Zeile 22, und Seite 22, Zeilen 13 bis 31, i. V. m. Tabelle 1, Seite 21, bekannt.

[0060] Bei dem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird die Beschichtung aus dem Basislack (A) oder bevorzugt dem Basislack (B) sofort mit dem Klarlack (C) beschichtet. Oder sie wird zuerst abgelüftet oder getrocknet, dabei aber nicht oder nur partiell gehärtet, und anschließend mit dem Klarlack (C) beschichtet.

[0061] Bei dem Klarlack (C) handelt es sich um einen transparenten, insbesondere optisch klaren, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff. Als Klarlacke (C) kommen alle üblichen und bekannten Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke oder UVhärtbaren Klarlacke in Betracht. Der für das erfindungsgemäße Verfahren ausgewählte Klarlack (C) wird mit Hilfe der üblichen und bekannten Applikationsverfahren, die an den Aggregatzustand (flüssig oder pulverförmig) des Klarlacks (C) angepasst sind, appliziert. Geeignete Klarlacke und Verfahren zu deren Applikation sind beispielsweise aus der Patentanmeldung WO 2005/021168, Seite 25, Zeile 27, bis Seite 28, Zeile 23 bekannt.

[0062] Die Substrate können aus den unterschiedlichsten Materialien und Kombinationen von Materialien aufgebaut sein. Vorzugsweise bestehen sie zumindest teilweise aus Metallen, wobei räumlich neben den metallischen Substraten Kunststoffsubstrate angeordnet sein können, wie dies beispielsweise bei Kunststoffanbauteilen, die mit der Metallkarosse zusammengefügt werden, der Fall sein kann.

[0063] Ganz besonders bevorzugt sind die Substrate aus Metallen, insbesondere aus Stählen aufgebaut.

[0064] Die Substrate können die unterschiedlichsten Verwendungszwecke haben. Vorzugsweise handelt es sich bei den Substraten um Karosserien von Kraftfahrzeugen, insbesondere PKW, Motorräder, Lastwagen und Omnibusse, und Teile hiervon; industrielle Kleinteile; Coils, Container und Gegenstände des täglichen Bedarfs. Insbesondere handelt es sich bei den Substraten um Karosserien von PKW und Teilen hiervon.

[0065] Als Grundierungen (G) können an sich alle bekannten anorganischen und/oder organischen Grundierungen, insbesondere für Metall oder Kunststoff, verwendet werden. Vorzugsweise werden übliche und bekannte Elektrotacklackierungen als Grundierungen (G) verwendet. Die Elektrotacklackierungen (G) werden in üblicher und bekannter Weise aus elektrophoretisch, insbesondere kathodisch, abscheidbaren Elektrotacklacken hergestellt. Die resultierenden Elektrotacklackschichten (G) werden vorzugsweise vor der Applikation des Basislacks (A) thermisch gehärtet. Sie können aber auch lediglich getrocknet und dabei nicht oder nur partiell gehärtet werden, wonach sie gemeinsam mit den übrigen Schichten aus erfindungsgemäßem Beschichtungsmittel, bevorzugt Basislack (B) und Klarlack (C) gehärtet werden.

[0066] Bei dem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren werden die applizierten Schichten aus Basislack (A), Basislack (B) und Klarlack (C) gemeinsam thermisch gehärtet. Sofern der Klarlack (C) auch noch mit aktinischer Strahlung härtbar ist, erfolgt noch eine Nachhärtung durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Sofern die Grundierung (G) noch nicht gehärtet ist, wird sie in diesem Verfahrensschritt mit ausgehärtet.

[0067] Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit, auch als Ablüften bezeichnet, zwischen und nach dem Auftrag gegebenenfalls der Grundierung, des Basislacks (A), des Basislacks (B) sowie abschließend des Klarlacks (C) erfolgen. Die Ruhezeit kann eine Dauer von 30 Sekunden bis 2 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde und insbesondere 1 bis 45 Minuten haben. Sie dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10 g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5 g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

[0068] Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Eine weitere bevorzugte Härtungsmethode ist die Härtung mit nahem Infrarot (NIR-Strahlung). Besonders bevorzugt wird ein Verfahren angewandt, bei der der Bestandteil Wasser rasch aus den Naßschichten entfernt wird. Geeignete Verfahren dieser Art werden beispielsweise von Roger Talbert in Industrial Paint & Powder, 04/01, Seiten 30 bis 33, »Curing in Seconds with NIR«, oder in Galvanotechnik, Band 90 (11), Seiten 3098 bis 3100, »Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekundentakt von Flüssig- und Pulverlacken«, beschrieben.

[0069] Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 170, besonders bevorzugt 60 bis 165 und insbesondere 80 bis 150 °C während einer Zeit von 1 Minute bis zu 2 Stunden, besonders bevorzugt 2 Minuten bis zu 1 Stunde und insbesondere 3 bis 45 Minuten.

[0070] Die resultierenden Lackierungen sind von hervorragender Automobilqualität. Sie weisen neben einer hervorragenden Steinschlagfestigkeit eine ausgezeichnete Haftung auf der Grundierung (G) und zu den nachfolgenden Lackschichten sowie im Besonderen eine herausragende Beständigkeit gegen korrosive Unterwanderung und daraus resultierender Blisterkorrosion der Mehrschichtverbunde in der Nachbarschaft blanker Stellen, wie sie insbesondere durch Steinschlag erzeugt werden, auf.

Beispiele

Herstellbeispiel 1: Wäßrige Polyesterharzlösung (a.1.1)

[0071] Aus 898 Gew.-Teilen Neopentylglykol, 946 Gew.-Teilen Hexan-1,6-diol, 570 Gew.-Teilen Hexahydrophthal-säureanhydrid, 2107 Gew.-Teile einer oligomeren Fettsäure (Pripol®1012, Firma Uniqema, Dimerengehalt mindestens 97 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 1 Gew.-%, Monomergehalt höchstens Spuren) und 946 Gew.-Teile Trimel-lithsäureanhydrid wurde in einem gängigen Lösemittel der Polyester (a.1.1) mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 32 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil und einer Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 beträgt 72 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil hergestellt, in deionisiertes Wasser eingebracht und mit Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,6 und mit weiterem deionisierten Wasser auf einen Anteil nichtflüchtiger Bestandteile von 60,0 Gew.-%, eingestellt.

Herstellbeispiel 2.1: Erste wäßrige Polyurethandispersion (a.1.2.1)

[0072] Aus 2017 Gew.-Teilen Hexan-1,6-diol, 1074 Gew.-Teilen Isophthalsäure und 3627 Gew.-Teilen einer oligome-ren Fettsäure (Pripol®1012, Firma Uniqema, Dimerengehalt mindestens 97 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 1 Gew.-%, Monomergehalt höchstens Spuren) wurde in einem gängigen Lösemittel ein Polyestervorprodukt mit einer Säu-

rezahl nach DIN EN ISO 3682 von 3 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und einer Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 73 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil hergestellt und auf einen nichtflüchtigen Anteil von 73,0 Gew.-% eingestellt. 1891 Gew.-Teile des Polyestervorprodukts wurden in einem gängigen Lösemittel mit 113 Gew.-Teilen Dimethylolpropionsäure, 18 Gew.-Teilen Neopentylglykol und 517 Gew.-Teilen Isophorondiisocyanat erhitzt und die Reaktion wurde bis zu einem Isocyanatgehalt von 0,8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, durchgeführt. Danach wurden 50 Gew.-Teile Trimethylolpropan zugegeben und gerührt bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das Polyurethan mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 25 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil wurde in deionisiertes Wasser eingebracht, das Lösemittel entfernt und mit weiterem deionisiertem Wasser sowie mit Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,2 und auf einen Anteil nichtflüchtiger Bestandteile von 27,0 Gew.-%, eingestellt.

Herstellbeispiel 2.2: Zweite wäßrige Polyurethandispersion (a.1.2.2)

[0073] Aus 1173 Gew.-Teilen Neopentylglykol, 1329 Gew.-Teilen Hexan-1,6-diol, 2469 Gew.-Teilen Isophthalsäure und 1909 Gew.-Teilen einer oligomeren Fettsäure (Pripol®1012, Firma Uniqema, Dimerengehalt mindestens 97 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 1 Gew.-%, Monomergehalt höchstens Spuren) wurde in einem gängigen Lösemittel ein Polyestervorprodukt mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 3 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und einer Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 75 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil hergestellt und auf einen nichtflüchtigen Anteil von 74,0 Gew.-% eingestellt. 2179 Gew.-Teile des Polyestervorprodukts wurden in einem gängigen Lösemittel mit 137 Gew.-Teilen Dimethylolpropionsäure, 24 Gew.-Teilen Neopentylglykol und 694 Gew.-Teilen m-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI; TMXDI® (Meta), Firma Cytec Ind.) erhitzt und die Reaktion wurde bis zu einem Isocyanatgehalt von 1,35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, durchgeführt. Danach wurden 111 Gew.-Teile Trimethylolpropan zugegeben und gerührt bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das Polyurethan mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 25 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil wurde in deionisiertes Wasser eingebracht, das Lösemittel entfernt und mit weiterem deionisiertem Wasser sowie mit Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,4 und auf einen Anteil nichtflüchtiger Bestandteile von 31,5 Gew.-%, eingestellt.

Herstellbeispiel 3: Wäßrige Dispersion eines polyurethanmodifizierten Polyacrylats (a.1.3)

[0074] Aus 922 Gew.-Teilen Neopentylglykol, 1076 Gew.-Teilen Hexan-1,6-diol, 1325 Gew.-Teilen Isophthalsäure und 3277 Gew.-Teilen einer oligomeren Fettsäure (Pripol®1012, Firma Uniqema, Dimerengehalt mindestens 97 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 1 Gew.-%, Monomergehalt höchstens Spuren) wurde in einem gängigen Lösemittel ein Polyestervorprodukt mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 3 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und einer Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 78 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil hergestellt und auf einen nichtflüchtigen Anteil von 73,0 Gew.-% eingestellt. 4085 Gew.-Teile des Polyestervorprodukts wurden in einem gängigen Lösemittel mit 186 Gew.-Teilen Neopentylglykol und 1203 Gew.-Teilen m-Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI® (Meta), Firma Cytec Ind.) erhitzt und die Reaktion wurde bis zu einem Isocyanatgehalt von 1,65 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, durchgeführt. Danach wurden 214 Gew.-Teile Diethanolamin (2,2'-Iminobisethanol) zugegeben und gerührt bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das Polyurethanvorprodukt mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 0,1 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil und einer Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 betrug 49 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil wurde mit einem gängigen Lösemittel auf einen nichtflüchtigen Anteil von 59,5 Gew.-%, eingestellt. In Gegenwart von 1017 Gew.-Teilen des Polyurethanvorprodukts wurde in einer ersten Stufe in einem gängigen Lösemittel eine Mischung aus 1369 Gew.-Teilen n-Butylacrylat, 919 Gew.-Teilen Hydroxyethylacrylat, 581 Gew.-Teilen Cyclohexylmethacrylat und 509 Gew.-Teilen Styrol unter Verwendung gängiger Initiatoren für die radikalische Polymerisation polymerisiert. Danach wurde in einer zweiten Stufe eine Mischung aus 273 Gew.-Teilen n-Butylacrylat, 184 Gew.-Teilen Hydroxyethylacrylat, 116 Gew.-Teilen Cyclohexylmethacrylat, 225 Gew.-Teilen Acrylsäure und 102 Gew.-Teilen Styrol unter Verwendung gängiger Initiatoren für die radikalische Polymerisation polymerisiert. Das polyurethanmodifizierte Polyacrylat mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 33,5 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil wurde in deionisiertes Wasser eingebracht und mit Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,4 und auf einen Anteil nichtflüchtiger Bestandteile von 35,5 Gew.-%, eingestellt.

Herstellbeispiel 4: Die Herstellung des Basislacks (A)

[0075] 15,0 Gew.-Teile einer Paste eines synthetischen Natrium-Aluminium-Silikates mit Schichtstruktur der Firma Laporte (3%-ig in Wasser) wurden mit 25,0 Gew.-Teilen der wäßrigen Dispersion des Polyurethans (a.1.2.1) gemäß Herstellbeispiel 2.1, 3,0 Gew.-Teilen der wäßrigen Lösung des Polyesterharzes (a.1.1) gemäß Herstellbeispiel 1, 3,3 Gew.-Teilen Butylglykol, 4,8 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel 327 der Fa. Cytec), 0,3 Gew.-Teilen einer Neutralisationslösung (Dimethylethanolamin 10% -ig in Wasser), 4,0 Gew.-Teilen der Dispersion des polyurethanmodifizierten Polyacrylates (a.1.3) gemäß Herstellbeispiel 3, 2,7 Gew.-Teilen Isopropanol, 2,4 Gew.-Teilen

Ethylhexanol, 0,6 Gew.-Teilen Katalysator Nacure 2500 (para-Toluolsulfonsäure 25% in Isopropanol), 10 Gew.-Teilen einer Rußpaste (Anreibung von 10% Flammruß in der wäßrigen Dispersion des Polyurethans (a.1.2.2) gemäß Herstellbeispiel 2.2), 14 Gew.-Teilen einer Weißpaste (Anreibung von 50% Titandioxid in der wäßrigen Dispersion des Polyurethans (a.1.2.2) gemäß Herstellbeispiel 2.2), 5,4 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser, 1,2 Gew.-Teilen einer 1:1 Mischung eines Polyurethanverdickers (Nopco DSX 1550 der Fa. Henkel) mit Butylglycol, 6,3 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser und 2,0 Gew.-Teilen Korrosionsinhibitor (a.3.x) vermischt, wobei folgende Verbindungen zum Einsatz kamen:

(a.3.1.): 2-Hydroxyacetophenon (Hersteller Fa. Merck)

(a.3.2.): Vanillin (3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyd, Hersteller Fa. Merck)

(a.3.3.): Tinuvin 400 (N,N'-Bis(2,4-dimethyl)phenyl-N"-2-Methyl-4-glycerinyl-3-dodecanyl-Triazin, Hersteller Fa. Ciba)

[0076] Anschließend wird der Basislack mit einem handelsüblichen Rheomat auf Spritzviskosität 90-100 mPas /1000 s⁻¹ eingestellt.

Beispiele 1 bis 3: Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen und deren Prüfung

[0077] Für die Beispiele 1 bis 3 wurde der Basislack (A) gemäß Herstellbeispiel 4 enthaltend korrosionsinhibierende Stoffe (a.3.1) bis (a.3.3), ein wäßriger Basislack (B) (Metallic-Wasserbasislack Black Sapphire der Fa. BASF Coatings AG), enthaltend ebenfalls die jeweilige Komponente (a.3.1) bis (a.3.3) in einem Anteil von 2 Gew.-%, bezogen auf den Basislack (B), und ein handelsüblicher Einkomponenten-Klarlack (C) (Protect 2 der Fa. Dupont) verwendet.

[0078] Für das Vergleichsbeispiel V 1 wurde der Basislack (A) gemäß Herstellbeispiel 4 sowie der vorstehende Basislack (B) (Metallic-Wasserbasislack Black Sapphire der Fa. BASF Coatings AG) jeweils ohne Komponente (a.3.x) verwendet.

[0079] Als Substrate wurden Prüftafeln aus verzinkten Stahl der Abmessungen 20 x 20 cm, die mit einer üblichen und bekannten Elektrotauchlackierung als Grundierung (G) mit einer Trockenschichtdicke von 20 µm beschichtet waren, verwendet.

[0080] Bei den Beispielen 1 bis 3 sowie beim Vergleichsbeispiel V1 wurden zunächst der Basislack (A) gemäß Herstellbeispiel 5 durch elektrostatische Spritzapplikation (ESTA) in einer solchen Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 15 µm resultierte. Die resultierende Schicht aus dem Basislack (A) wurde während 4 Minuten abgelüftet und anschließend mit dem wäßrigen Basislack (B) durch pneumatische Spritzapplikation in einer solchen Naßschichtdicke beschichtet, daß nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 7 µm resultierte. Die Lackschichten aus Basislack (A) und Basislack (B) wurden während 10 Minuten bei 80 °C getrocknet. Danach wurde der Klarlack (C) in einer solchen Naßschichtdicke appliziert, daß nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 40 µm resultierte. Die Klarlackschicht (C) wurde während 5 Minuten abgelüftet. Anschließend wurden die Schichten aus Basislack (A), Basislack (B) und Klarlack (C) in einem Umluftofen während 30 Minuten bei 130 °C ausgehärtet.

[0081] Die Haftung der Schicht aus Basislack (A) zu der darunterliegenden Grundierung (G) sowie zu der darüberliegenden Schicht aus Basislack (B) ist ausgezeichnet.

[0082] Der Schädigung der Prüftafeln (Steinschlagsimulation) erfolgte nach folgendem Verfahren:

[0083] Die frisch lackierten Prüflinge mussten nach dem letzten Lackiervorgang mindestens 48 Stunden bei Raumtemperatur ruhen, bevor sie beschossen wurden.

[0084] Der Beschuss der lackierten Prüflinge erfolgte mit einem Steinschlagprüfgerät Typ 508 der Fa. Erichsen gemäß DIN 55996-1. Auf das Durchgangsrohr des Steinschlagprüfgerätes wurde ein Aluminiumrohr (Innendurchmesser von 3,4 cm, einer Länge von 26,3 cm oben sowie 27,8 cm unten und einem Abstand von 2,0 - 2,3 cm zum Prüfkörper (die Länge des Rohrabchnittes ist dem jeweiligen Steinschlagprüfgerät anzupassen) gesetzt, um den Beschuss gezielt und definiert auf eine begrenzte kreisrunde Fläche zu richten. Beschossen wurde mit 50 g Hartgussstrahlmittel Diamant 4-5 mm der Fa. Eisenwerk Würth GmbH Bad Friedrichshall bei einem Druck von 2 bar. Um die Beschusszeit auf etwa 10 Sekunden zu strecken, gab man das Strahlmittel entsprechend langsam in das laufende Steinschlaggerät.

[0085] Nach der Belastung in der Steinschlagsimulation wurden die Proben einem Klimawechseltest KWT nach VDA-Prüfblatt 621-415 (Februar 1982) unterworfen, wobei die Prüflinge 15 Wochenzyklen durchliefen und wobei 1 Wochenzyklus folgendermaßen strukturiert war:

Montag:

Salzsprühnebelprüfung nach DIN ISO 9227

Dienstag bis Freitag:

Konstantklima bei 40 °C nach DIN ISO 6270-2KK

Samstag und Sonntag:

Regeneration bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte

[0086] Die korrosionsbedingte Zuwachsrates der ursprünglich durch den Steinschlag geschädigten Fläche wurde bil-

danalytisch ermittelt. Nach 9 Wochen wurde die wochenmittlere Zuwachsrates errechnet.
[0087] In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Man erkennt, daß beim Einsatz der erfindungsgemäßen Komponenten (a.3) eine deutliche Reduktion des korrosionsbedingten Zuwachses der geschädigten Fläche bei den in der Steinschlagsimulation belasteten Proben resultiert.

Tabelle 1: Ergebnisse der Klimawechseltests (KWT)

Komponente (a.3)		KWT: Zuwachs der geschädigten Fläche in % pro Woche
(a.3.1)	2-Hydroxyacetophenon	1,700
(a.3.2)	Vanillin	1,300
(a.3.3)	Tinuvin 400	1,200
Vergleichsbeispiel	-	2,300

Patentansprüche

1. Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung umfassend, in dieser Reihenfolge übereinander liegend,

- (1) mindestens eine erste Basislackierung aus Basislack (A),
- (2) bevorzugt eine zweite farb- und/oder effektgebende Basislackierung aus Basislack (B) und
- (3) mindestens eine transparente Lackierung aus Klarlack (C) **dadurch gekennzeichnet, daß** der die erste Basislackierung bildende Basislack (A)

- (a.1) mindestens ein Bindemittel,
- (a.2) mindestens ein farb- oder effektgebendes Pigment und
- (a.3) mindestens eine korrosionsinhibierende niedermolekulare Komponente mit einem aromatischen Grundkörper (GK), welcher mindestens zwei an (GK) kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonator-Eigenschaft aufweist, und/oder welcher am aromatischen Grundkörper (GK) kovalent gebundene Substituenten (SU) besitzt, welche mindestens zwei kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonator-Eigenschaft, aufweisen, wobei die Liganden (L1) und (L2) nach der thermischen Härtung der Mehrschichtlackierung unverändert zur Komplexbildung befähigt sind,

enthält.

2. Mehrschichtlackierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich bei der Komponente (a.3) die Liganden (L1) und (L2) am aromatischen Grundkörper (GK) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung befinden, und/oder daß sich die Liganden (L1) und (L2) am Substituenten (SU) mit Elektronendonator-Eigenschaft, wobei sich die Liganden (L1) und (L2) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung zueinander befinden.

3. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper (GK) für die Komponente (a.3) ausgewählt ist aus der Gruppe C6- bis C14-Aromaten, wie insbesondere Benzole und Naphthaline, und Heteroaromaten mit 5 bis 10 Atomen im aromatischen System, wie insbesondere Pyridine, Pyrimidine, Pyrazole, Pyrrole, Thiophene, Furane, Benzimidazole, Benzthiazole, Benztriazole, Benzoxazole, Chinoline, Isochinoline, Indane, Indene, Benzpyrone, sowie besonders bevorzugt Triazine, wobei ein erster Grundkörper (GK1) einen oder weitere Grundkörper (GKn) als Substituenten aufweisen kann.

4. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Liganden (L1) ausgewählt sind aus der Gruppe der Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogruppen sowie Ether- und/oder Thioethergruppen, und daß sich insbesondere in 1,2-Stellung, 1,3-Stellung und/oder 1,4-Stellung bevorzugt als Liganden (L2) weitere Gruppen mit freien Elektronenpaaren, wie insbesondere Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogruppen und/oder Carbonyl-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen und/oder Heteroatome am Grundkörper

(GK), wie insbesondere Stickstoff- und Sauerstoffatome, und/oder Carben- und/oder Acetylengruppen befinden, und/oder daß am aromatischen Grundkörper (GK) kovalent gebundene Substituenten (SU) angeordnet sind mit Liganden (L1) ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogruppen sowie Ether- und/oder Thioethergruppen und mit Liganden (L2) weitere Gruppen mit freien Elektronenpaaren, wie insbesondere Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogruppen und/oder Carbonyl-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen, wobei sich die Liganden (L1) und (L2) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung am Substituenten (SU) befinden.

5. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Basislack (A) ein wäßriger Basislack ist.

6. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Bindemittel (a.1) Kombinationen aus mindestens 2 Komponenten ausgewählt aus bevorzugt wasserverdünnbaren Polyesterharzen (a.1.1), bevorzugt wasserverdünnbaren Polyurethanharzen (a.1.2) und/oder bevorzugt wasserverdünnbaren Polyacrylatharzen (a.1.3) eingesetzt werden.

7. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, umfassend

- (1) mindestens eine erste Basislackierung aus Basislack (A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 6,
- (2) bevorzugt eine zweite farb- und/oder effektgebende Basislackierung aus Basislack (B) und
- (3) mindestens eine transparente Lackierung aus Klarlack (C) durch Applikation der Basislacke (A) und (B) und gegebenenfalls des Klarlacks (C)

- (i) auf ein ungrundiertes Substrat,

- (ii) vorzugsweise auf ein mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat oder

- (iii) besonders bevorzugt auf ein mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat und gemeinsame Härtung der Naßschichten aus Basislack (A), Basislack (B) und gegebenenfalls Klarlack (C) sowie gegebenenfalls der ungehärteten Grundierung (G).

8. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Basislacke (A) und (B) mit einer solchen Naßschichtdicke appliziert werden, dass nach der Härtung eine gemeinsame Trockenschichtdicke des Basislacks (A) und des Basislacks (B) von insgesamt 10 bis 50 µm resultiert.

9. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen nach einem der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Basislack (A) mit einer solchen Naßschichtdicke appliziert wird, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke des Basislacks (A) von 6 bis 25 µm resultiert.

10. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Basislack (B) mit einer solchen Naßschichtdicke appliziert wird, daß nach der Härtung eine Trockenschichtdicke des Basislacks (B) von 4 bis 25 µm resultiert.

Claims

1. Multicoat color and/or effect paint system comprising, lying atop one another in this order,

- (1) at least one first basecoat comprising basecoat material (A),
- (2) preferably a second, color and/or effect basecoat comprising basecoat material (B), and
- (3) at least one transparent coating comprising clearcoat material (C),

characterized in that the basecoat material (A) that forms the first basecoat comprises

- (a.1) at least one binder,
- (a.2) at least one color or effect pigment, and
- (a.3) at least one corrosion-inhibiting low-molecular mass component having an aromatic parent structure (GK), which has at least two unidentate, potentially anionic ligands (L1) and (L2) with electron donor function that are

attached covalently to (GK), and/or which possesses substituents (SU) which are attached covalently on the aromatic parent structure (GK), and which have at least two covalently attached, unidentate, potentially anionic ligands (L1) and (L2) with electron donor function, the ligands (L1) and (L2) still being capable of complex formation after the multicoat paint system has been thermally cured.

2. Multicoat paint system according to Claim 1, **characterized in that** the ligands (L1) and (L2) in component (a.3) are located on the aromatic parent structure (GK) preferably in 1,2, 1,3 or 1,4 position, and/or **in that** the ligands (L1) and (L2) on the substituent (SU), with electron donor function, are located preferably in 1,2, 1,3 or 1,4 position to one another.
3. Multicoat paint system according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** the parent structure (GK) for component (a.3) is selected from the group of C6 to C14 aromatics, such as, more particularly, benzenes and naphthalenes, and heteroaromatics having 5 to 10 atoms in the aromatic system, such as, more particularly, pyridines, pyrimidines, pyrazoles, pyrroles, thiophenes, furans, benzimidazoles, benzothiazoles, benzotriazoles, benzoxazoles, quinolines, isoquinolines, indanes, indenenes, benzopyrones, and also, with particular preference, triazines, it being possible for a first parent structure (GK1) to have one or further parent structure(s) (GKn) as substituents.
4. Multicoat paint system according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** the ligands (L1) are selected from the group of hydroxyl, thiol and/or amino groups and also ether and/or thioether groups, and **in that**, in particular in 1,2 position, 1,3 position and/or 1,4 position, preferably, as ligands (L2), there are further groups having free electron pairs, such as, more particularly, hydroxyl, thiol and/or amino groups and/or carbonyl, thiocarbonyl and/or imino groups and/or heteroatoms on the parent structure (GK), such as, more particularly, nitrogen atoms and oxygen atoms, and/or carbene and/or acetylene groups, and/or **in that**, on the aromatic parent structure (GK), there are covalently bonded substituents (SU) with ligands (L1) selected from the group of hydroxyl, thiol and/or amino groups and also ether and/or thioether groups and with ligands (L2) there are further groups having free electron pairs, such as, more particularly, hydroxyl, thiol and/or amino groups and/or carbonyl, thiocarbonyl and/or imino groups, the ligands (L1) and (L2) being located preferably in 1,2, 1,3 or 1,4 position on the substituent (SU).
5. Multicoat paint system according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the basecoat material (A) is an aqueous basecoat material.
6. Multicoat paint system according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** use is made as binder (a.1) of combinations of at least 2 components selected from preferably water-dilutable polyester resins (a.1.1), preferably water-dilutable polyurethane resins (a.1.2) and/or preferably water-dilutable polyacrylate resins (a.1.3).
7. Process for producing multicoat paint systems, comprising
 - (1) at least one first basecoat comprising basecoat material (A) according to any of Claims 1 to 6,
 - (2) preferably a second, color and/or effect basecoat comprising basecoat material (B), and
 - (3) at least one transparent coating comprising clearcoat material (C),
 by applying the basecoat materials (A) and (B) and where appropriate the clearcoat (C)
 - (i) to an unprimed substrate,
 - (ii) preferably to a substrate coated with at least one uncured or partly cured primer (G), or
 - (iii) more preferably to a substrate coated
 with at least one fully cured primer (G) and jointly curing the wet films, comprising basecoat material (A), basecoat material (B), and where appropriate clearcoat material (C), and also, where appropriate, the uncured primer (G).
8. Process for producing multicoat paint systems according to Claim 7, **characterized in that** the basecoat materials (A) and (B) are applied at a wet film thickness such that curing results in a joint dry film thickness of the basecoat material (A) and of the basecoat material (B) of in total 10 to 50 μm .
9. Process for producing multicoat paint systems according to either of Claims 7 and 8, **characterized in that** the basecoat material (A) is applied with a wet film thickness such that curing results in a dry film thickness of the basecoat material (A) of 6 to 25 μm .

10. Process for producing multicoat paint systems according to any of Claims 7 to 9, **characterized in that** the basecoat material (B) is applied with a wet film thickness such that curing results in a dry film thickness of the basecoat material (B) of 4 to 25 μm .

Revendications

1. Revêtement de peinture multicouche colorant et/ou à effet, comprenant, superposés dans cet ordre,

- (1) au moins un premier revêtement de peinture de fond à base d'une peinture de fond (A),
 (2) de préférence un deuxième revêtement de peinture de fond colorant et/ou à effet à base d'une peinture de fond (B) et
 (3) au moins un revêtement de vernis transparent à base d'un vernis (C)

caractérisé en ce que la peinture de fond (A) formant le premier revêtement de peinture de fond contient

- (a.1) au moins un liant,
 (a.2) au moins un pigment colorant ou à effet et
 (a.3) au moins un composant anticorrosion de faible masse moléculaire, comportant un corps de base aromatique (GK) qui comporte au moins deux ligands (L1) et (L2) monodentés potentiellement anioniques, liés par covalence à (GK), à propriété de donneur d'électrons, et/ou qui possède des substituants (SU), liés par covalence au corps de base aromatique (GK), qui comportent au moins deux ligands (L1) et (L2) monodentés potentiellement anioniques, liés par covalence, à propriété de donneur d'électrons, les ligands (L1) et (L2) étant, non modifiés, aptes à la formation de complexes après le durcissement thermique du revêtement de peinture multicouche.

2. Revêtement de peinture multicouche selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** dans le composant (a.3) les ligands (L1) et (L2) sur le corps de base aromatique (GK) se trouvent de préférence en position 1,2, 1,3 ou 1,4, et/ou **en ce que** les ligands (L1) et (L2) se trouvent sur le substituant (SU) à propriété de donneur d'électrons, les ligands (L1) et (L2) se trouvant de préférence en position 1,2, 1,3 ou 1,4 l'un par rapport à l'autre.

3. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le corps de base (GK) du composant (a.3) est choisi dans le groupe des composés aromatiques en $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, tels qu'en particulier les benzènes et naphtalènes, et des composés hétéroaromatiques comportant de 5 à 10 atomes dans le système aromatique, tels qu'en particulier les pyridines, pyrimidines, pyrazoles, pyrroles, thiophènes, furanes, benzimidazoles, benzothiazoles, benzotriazoles, benzoxazoles, quinoléines, isoquinoléines, indanes, indènes, benzopyrones, ainsi que de façon particulièrement préférée les triazines, un premier corps de base (GK1) pouvant comporter comme substituant(s) un ou des corps de base supplémentaires (GKn).

4. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les ligands (L) sont choisis dans le groupe des groupes hydroxy, thiol et/ou amino ainsi que des groupes éther et/ou thioéther, et **en ce que** d'autres groupes à paires d'électrons libres, comme en particulier des groupes hydroxy, thiol et/ou amino et/ou des groupes carbonyle, thiocarbonyle et/ou imino et/ou des hétéroatomes sur le corps de base (GK), comme en particulier des atomes d'azote et d'oxygène, et/ou des groupes carbène et/ou acétylène, se trouvent sur le corps de base (GK) en particulier en position 1,2, 1,3 et/ou en position 1,4, de préférence en tant que ligands (L2), et/ou **en ce que** des substituants (SU) liés par covalence au corps de base aromatique (GK) sont disposés avec des ligands (L1) choisis dans le groupe des groupes hydroxy, thiol et/ou amino ainsi que des groupes éther et/ou thioéther et avec des ligands (L2) d'autres groupes à paires d'électrons libres, comme en particulier des groupes hydroxy, thiol et/ou amino et/ou des groupes carbonyle, thiocarbonyle et/ou imino, les ligands (L1) et (L2) se trouvant de préférence en position 1,2, 1,3 ou 1,4 sur le substituant (SU).

5. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la peinture de fond (A) est une peinture de fond à l'eau.

6. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme liant (a.1) des associations d'au moins 2 composants choisis parmi des résines polyester (a.1.1) de

préférence diluables à l'eau, des résines polyuréthane (a.1.2) de préférence diluables à l'eau et/ou des résines polyacrylate (a.1.3) de préférence diluables à l'eau.

7. Procédé pour la production de revêtements de peinture multicouches, comprenant

- (1) au moins un premier revêtement de peinture de fond à base d'une peinture de fond (A) selon les revendications 1 à 6,
- (2) de préférence un deuxième revêtement de peinture de fond colorant et/ou à effet à base d'une peinture de fond (B) et
- (3) au moins un revêtement de vernis transparent à base d'un vernis (C)

par application des peintures de fond (A) et (B) et éventuellement du vernis (C)

- (i) sur un support non muni d'un primaire,
- (ii) de préférence sur un support revêtu avec au moins un primaire (G) non durci ou seulement partiellement durci ou
- (iii) de façon particulièrement préférée sur un support revêtu avec au moins un primaire (G) complètement durci

et durcissement simultané des couches humides de peinture de fond (A), peinture de fond (B) et éventuellement vernis (C) ainsi qu'éventuellement du primaire (G) non durci.

8. Procédé pour la production de revêtements de peinture multicouches selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'on applique les peintures de fond (A) et (B) en une épaisseur de couche humide telle qu'après le durcissement il en résulte une épaisseur commune des couches sèches de la peinture de fond (A) et de la peinture de fond (B) de 10 à 50 μm au total.**

9. Procédé pour la production de revêtements de peinture multicouches selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, **caractérisé en ce qu'on applique la peinture de fond (A) en une épaisseur de couche humide telle qu'après le durcissement il en résulte une épaisseur de couche sèche de la peinture de fond (A) de 6 à 25 μm .**

10. Procédé pour la production de revêtements de peinture multicouches selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, **caractérisé en ce qu'on applique la peinture de fond (B) en une épaisseur de couche humide telle qu'après le durcissement il en résulte une épaisseur de couche sèche de la peinture de fond (B) de 4 à 25 μm .**

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 4438504 A1 [0005] [0015] [0059]
- WO 2005021168 A1 [0005] [0015]
- WO 2006062666 A1 [0005]
- DE 10300751 A1 [0009] [0010]
- EP 0593454 B1 [0015] [0017] [0018] [0019] [0020] [0021]
- DE 19948004 A1 [0015] [0028] [0029] [0051] [0059]
- EP 0787159 B1 [0015] [0022] [0025] [0026]
- EP 0608021 A1 [0027]
- DE 19645761 A1 [0027]
- DE 19722862 A1 [0027]
- WO 9854266 A1 [0027]
- EP 0522419 A1 [0027]
- EP 0522420 A2 [0027]
- DE 10039262 A1 [0027]
- DE 4437535 A1 [0029]
- DE 3636183 A1 [0032]
- DE 3636156 A1 [0032]
- DE 3718446 A1 [0032]
- DE 3719804 A1 [0032]
- DE 3930601 A1 [0032]
- EP 0068311 A1 [0032]
- EP 0264843 A1 [0032]
- EP 0265820 A1 [0032]
- EP 0283852 A1 [0032]
- EP 0293746 A1 [0032]
- EP 0417567 A1 [0032]
- US 4828826 A [0032]
- US 5244649 A [0032]
- WO 2005021168 A [0055] [0061]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 176 [0032]
- Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 180, 181 [0035]
- Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz. RÖMPF LEXIKON LACKE UND DRUCKFARBEN. 451-453 [0035]
- Pigmente« bis ». RÖMPF LEXIKON LACKE UND DRUCKFARBEN. 451-453 [0035]
- Pigmentvolumenkonzentration. RÖMPF LEXIKON LACKE UND DRUCKFARBEN [0035]
- Thioindigo-Pigmente. RÖMPF LEXIKON LACKE UND DRUCKFARBEN. 567 [0035]
- Titandioxid-Pigmente. RÖMPF LEXIKON LACKE UND DRUCKFARBEN. 400, 467 [0035]
- Natürlich vorkommende Pigmente. RÖMPF LEXIKON LACKE UND DRUCKFARBEN. 459 [0035]
- Polycyclische Pigmente. RÖMPF LEXIKON LACKE UND DRUCKFARBEN. 52 [0035]
- Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente. RÖMPF LEXIKON LACKE UND DRUCKFARBEN. 379 [0035]
- Metallkomplex-Pigmente. RÖMPF LEXIKON LACKE UND DRUCKFARBEN [0035]
- Chelaten. Römpf Online. Georg Thieme Verlag, 2005 [0042]
- **ROGER TALBERT.** Curing in Seconds with NIR. *Industrial Paint & Powder*, April 2001, 30-33 [0068]
- Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekundentakt von Flüssig- und Pulverlacken. *Galvanotechnik*, vol. 90 (11), 3098-3100 [0068]