

(19)



(11)

**EP 2 393 611 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**07.05.2014 Patentblatt 2014/19**

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

(21) Anmeldenummer: **10700303.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2010/000148**

(22) Anmeldetag: **14.01.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2010/089017 (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 102009007632**

(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 2 393 611 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-Absorbieren, insbesondere UV-absorbierenden Pigmenten, wie in WO 2005/021168 A1 und WO 2006/062666 A1 beschrieben, daß die UV-Stabilität der betreffenden Mehrschichtlackierungen gewährleistet ist. 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.

- 35 **[0006]** 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. Die in der Elektrotacklackschicht üblicherweise verwendeten Korrosionsschutzmittel sind pigmentförmig und werden mit dem Bindemittel zugegeben. Niedermolekulare Korrosionsschutzmittel können nur dann beim Abscheideprozeß 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 hingegen aufgrund ihrer Teilchengröße gar keine oder eine nur sehr geringe Mobilität auf.

- 50 **[0007]** 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.

**[0008]** 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

**[0009]** 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 Langzeiteexposition, 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

**[0010]** 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 wasserlösliche oder wasserdispergierbare oligomere oder polymere Komponente, welche einen Grundkörper (GK) mit mindestens zwei sich wiederholenden Monomereinheiten (ME) sowie mindestens einen ein- und/oder mehrzähligen potentiell anionischen Liganden (L) mit Elektronendonoreigenschaft aufweist, der bei der thermischen Härtung der Mehrschichtlackierung seine Eigenschaft als Chelatbildner nicht verliert,

enthält.

**[0011]** 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 Korrosion nach Schlagbelastung bei gleichzeitig guter Einarbeitbarkeit der Komponente (a.3) in das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung gelöst werden konnten. Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel lieferte erste 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, wie insbesondere die gute Haftung zu den benachbarten Lackschichten sowie der Steinschlagschutz und die UV-Stabilität auch nach Langzeitexposition, nachteilig beeinflusst wurden. Dabei konnte das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel 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**

##### **Das Bindemittel (a.1)**

**[0012]** 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.

**[0013]** 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.

**[0014]** Bevorzugt enthalten die Bindemittel (a.1) Kombinationen aus mindestens 2 Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der bevorzugt wasserverdünnbaren Polyesterharze (a.1.1), bevorzugt wasserverdünnbaren Polyurethanharze (a.1.2) und/oder bevorzugt wasserverdünnbaren Polyacrylharze (a.1.3).

**[0015]** 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.

**[0016]** 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.

**[0017]** 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.

**[0018]** 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.

**[0019]** 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.

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

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

**[0020]** 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.

**[0021]** 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.

**[0022]** 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. 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 Polyurethanpräpolymere -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.

**[0023]** 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.

**[0024]** 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)

**[0025]** 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.

**[0026]** 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.

**[0027]** 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.

**[0028]** Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplex-

pigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

[0029] 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, »Metallkomplex-Pigmente«, verwiesen.

[0030] Beispiele für fluoreszierende und phosphoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

[0031] 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.

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

[0032] Bevorzugt werden die Pigmente (a.2) zur Erleichterung der Einarbeitbarkeit in das Beschichtungsmittel 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.

[0033] 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.

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 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 0,01 bis 2 Gew.-%.

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

[0034] Die wasserlösliche oder wasserdispergierbare oligo- oder polymere Komponente (a.3) weist einen Grundkörper (GK) mit mindestens zwei sich wiederholenden Monomereinheiten (ME) und mindestens einen ein- und/oder mehrzähligen potentiell anionischen Liganden (L) mit Elektronendonator-Eigenschaft auf, wobei der Ligand (L) eine gute Haftung auf dem metallischen Substrat ermöglicht, mit den bei der Korrosion des Substrats freigesetzten Metallionen Chelate bilden kann (zu "Chelaten" vergleiche Römpp Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2005, Kapitel "Chelate") und bei der thermischen Härtung der Mehrschichtlackierung seine Eigenschaft als Chelatbildner nicht verliert.

[0035] 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.

[0036] Bevorzugt weist die Komponente (a.3) eine Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit von mindestens 20 g/Liter Wasser, insbesondere von mindestens 50 g/Liter Wasser und besonders bevorzugt von mindestens 80 g/Liter Wasser auf. Dabei bedeutet Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit, daß thermodynamisch stabile Lösungen oder Dispersionen der Komponente (a.3) in Wasser gebildet werden. Die Angabe der Wasserlöslichkeit in g/Liter entspricht der maximalen Konzentration an gelöster Komponente (a.3) in Wasser bei Raumtemperatur (vergleiche hierzu: Römpp Online, Georg Thieme Verlag, 2008). Die Angabe der Wasserdispergierbarkeit in g/Liter entspricht der maximalen Konzentration an dispergierter Komponente (a.3) in Wasser bei Raumtemperatur. Im Sinne der Erfindung wasserdispergierbar bedeutet, daß die Komponente (a.3) bis zu einer bestimmten Konzentration in der wäßrigen Phase stabile Aggregate mit einem mittleren Teilchendurchmesser von < 500, bevorzugt von < 100 nm und besonders bevorzugt von < 50 Nanometer ausbilden.

[0037] Der Grundkörper (GK) kann, wenn die Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit noch nicht ausreichend ist, in bekannter Weise hydrophil modifiziert werden. Hierfür werden insbesondere ionische und/oder nichtionische Substituenten in den Grundkörper (GK) eingeführt. Insbesondere sind dies im Falle anionischer Substituenten Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Sulfatgruppen, im Falle kationischer Substituenten Ammonium-, Sulfonium- und/oder Phosphoniumgruppen, sowie im Falle nichtionischer Gruppen oligo- oder polyalkoxylierte, besonders bevorzugt ethoxylierte, Substituenten. In bestimmten Fällen kann der Ligand (L) zusätzlich zur Hydrophilierung der Komponente (a.3) beitragen, wie dies insbesondere bei den anionischen Phosphonatgruppen und bei den nichtionischen oligo- oder polyalkoxylierten,

besonders bevorzugt ethoxylierten, Substituenten der Fall ist.

**[0038]** Beispiele geeigneter Monomereinheiten (ME) für den Grundkörper (GK) der Komponente (a.3) sind gegebenenfalls hydrophil modifizierte Polyole, die mit Polysäuren zu Polyestern und mit Polyisocyanaten zu Polyurethanen umgesetzt werden können, wobei die Polyester- bzw. Polyurethangrundkörper in der Regel ein niedrigeres gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  als die Bindemittelkomponente (a.1) aufweisen. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$  (bestimmbar mittels Gelpermeationschromatographie nach den Normen DIN 55672-1 bis -3) der Grundkörper (GK) beträgt vorzugsweise mehr als 400 Dalton, besonders bevorzugt mehr als 500 Dalton und ganz besonders bevorzugt mehr als 600 Dalton.

**[0039]** Besonders bevorzugt als Monomereinheiten (ME) sind:

- (Meth)acrylateinheiten, insbesondere in Kombination mit weiteren Monomereinheiten, wie beispielsweise Styrol-, Vinylimidazol-, Vinylphosphonsäure-, Acrylsäure-, Maleinsäureanhydrid-, oder Maleinsäureeinheiten,
- Alkylen- und/oder Arylenamideinheiten,
- Alkylenoxideinheiten, insbesondere Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten, sowie
- ganz besonders bevorzugt Alkylenimineinheiten, insbesondere Ethylenimineinheiten.

**[0040]** Der Grundkörper der Komponente (a.3) weist mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens fünf der vorgenannten Monomereinheiten (ME) auf.

**[0041]** Ganz besonders bevorzugt werden als Grundkörper (GK) Polyethylenimine mit gewichtsmittleren Molekulargewichten  $M_w$  von mehr als 500 Dalton, insbesondere von mehr als 600 Dalton, verwendet.

**[0042]** Die Liganden (L) sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der

- Organophosphorverbindungen, wie insbesondere Organophosphonate, bevorzugt am organischen Substituenten hydroxyamino- oder amidofunktionalisierte Phosphonate,
- Organoschwefelverbindungen, wie insbesondere funktionalisierte Thioverbindungen wie Thiol-, Polythiol-, Thiocarbonsäure-, Thioaldehyd-, Thioketon-, Dithiocarbamat-, Sulfonamid- und/oder Thioamidverbindungen, bevorzugt Polythiole mit mindestens 2 Thiolgruppen, vorzugsweise mindestens 3 Thiolgruppen, besonders bevorzugt Polyesterpolythiole mit mindestens 3 Thiolgruppen,
- acylierte Harnstoffe und Thioharnstoffe, wie insbesondere Benzoylharnstoff- und/oder -thioharnstoffverbindungen,
- Di- und/oder Polyamine, wie insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder bevorzugt höherfunktionelle Amine, wie beispielsweise Jeffcat®-Typen (Fa. Huntsman), wie insbesondere Trialkylamine, bevorzugt Diaminoalkyl-hydroxyalkylamine, wie besonders bevorzugt N,N-bis(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin (Jeffcat® ZR50),
- Chinoline, Choline und/oder Benzimidazole, wie insbesondere Aminochinolin- und/oder Mercaptobenzimidazolverbindungen,
- Hydroxyverbindungen die insbesondere in sterisch günstiger Position, bevorzugt in 1,3-Stellung, weitere Carbonyl-, Carbonsäure-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen aufweisen, ganz besonders bevorzugt Hydroxyacetophenone,
- Carbonylverbindungen, die insbesondere in sterisch günstiger Position, bevorzugt in 1,3-Stellung, weitere Carbonyl-, Carbonsäure-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen aufweisen, besonders bevorzugt Acetylacetonatverbindungen,
- Carbene und/oder
- Acetylenverbindungen, wie insbesondere Propargylverbindungen.

**[0043]** Bevorzugt werden die Liganden (L) durch Umsetzung der funktionellen Gruppen des Grundkörpers (GK) mit Ligandenbildnern (LB) hergestellt. Als Ligandenbildner (LB), die die Liganden (L) und weitere funktionelle Gruppen tragen, die mit funktionellen Gruppen des Grundkörpers (GK) reagieren, sind alle Verbindungen mit ein- und/oder mehrzähligen potentiell anionischen Liganden (L) mit Elektronendonator-Eigenschaft geeignet, welche eine gute Haftung auf dem metallischen Substrat ermöglicht, welche mit den bei der Korrosion des Substrats freigesetzten Metallionen Chelate bilden können, welche 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, abgespalten.

**[0044]** Ganz besonders bevorzugte Ligandenbildner (LB) sind folgende Verbindungen:

- funktionalisierte Organophosphorverbindungen, wie insbesondere Organophosphonate, bevorzugt am organischen Substituenten hydroxy- amino- oder amidofunktionalisierte Phosphonate,
- funktionalisierte Organoschwefelverbindungen, wie insbesondere funktionalisierte Thioverbindungen wie Thiol-, Polythiol-, Thiocarbonsäure-, Thioaldehyd-, Thioketon-, Dithiocarbamat-, Sulfonamid- und/oder Thioamidverbindungen, bevorzugt Polythiole mit mindestens 2 Thiolgruppen, vorzugsweise mindestens 3 Thiolgruppen, besonders



bevorzugt Polyesterpolythiole mit mindestens 3 Thiolgruppen

- acylierte Harnstoff- und/oder Thioharnstoffverbindungen, wie insbesondere Benzoylharnstoff- und/oder -thioharnstoffverbindungen,
  - 5 - funktionalisierte Di- und/oder Polyaminoverbindungen, wie insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder bevorzugt höherfunktionelle Amine, wie beispielsweise Jeffcat-Typen (Fa. Huntsman), wie insbesondere Trialkylamine, bevorzugt Diaminoalkyl-hydroxyalkylamine, wie ganz besonders bevorzugt N,N-bis(3-dimethylamino-propyl)-N-isopropanolamin (Jeffcat ® ZR50),
  - 10 - funktionalisierte Chinolin-, Cholin- und/oder Benzimidazolverbindungen, wie insbesondere Aminochinolin- und/oder Mercaptobenzimidazolverbindungen,
  - funktionalisierte Hydroxyverbindungen die insbesondere in sterisch günstiger Position, bevorzugt in 1,3-Stellung, weitere Carbonyl-, Carbonsäure-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen aufweisen, ganz besonders bevorzugt Hydroxyacetophenone,
  - 15 - funktionalisierte Carbonylverbindungen, die insbesondere in sterisch günstiger Position, bevorzugt in 1,3-Stellung, weitere Carbonyl-, Carbonsäure-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen aufweisen, besonders bevorzugt Acetylacetonatverbindungen.
  - funktionalisierte Carbenverbindungen,
  - funktionalisierte Acetylenverbindungen, wie insbesondere Propargylverbindungen, bevorzugt Propargylalkohol.
- 20 **[0045]** Die Komponente (a.3) ist im Basislack (A) vorzugsweise 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)

- 25 **[0046]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält der Basislack (A), bevorzugt mindestens 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.-%.
- 30 **[0047]** Darüber hinaus kann der Basislack (A) mindestens einen üblichen und bekannten Zusatzstoff (a.5) in wirksamen Mengen enthalten. Vorzugsweise wird der Zusatzstoff (a.5) oder werden die Zusatzstoffe (a.5) aus der Gruppe, bestehend aus von der Komponente (a.3) 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,
- 35 Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netzmitteln, Haftvermittlern, Verlaufsmitteln, Filmbildd Hilfsmitteln, sowie rheologiesteuernden Additiven und Flammenschutzmitteln ausgewählt.
- 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 von der Komponente (a.3) verschiedene Vernetzungsmittel im Basislack (A) in den in DE 199 48 004 A1, Seite 16, Zeilen 6 bis
- 40 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.
- [0048]** 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
- 45 Rührkessel, Rührwerksmühlen, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer.

#### Die Applikation der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung

- 50 **[0049]** 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
- 55 Trockenschichtdicke von 6 bis 25 µm, bevorzugt 7 bis 20 µm, besonders bevorzugt 8 bis 18 µm, resultiert.
- [0050]** 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.

**[0051]** 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.

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).

**[0052]** Zwar kann der Basislack (B) mit Hilfe aller üblichen und bekannten Methoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsmitteln 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.

**[0053]** 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.

**[0054]** 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.

**[0055]** 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.

**[0056]** Bei dem Klarlack (C) handelt es sich um einen transparenten, insbesondere optisch klaren, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsmittel. Als Klarlacke (C) kommen alle üblichen und bekannten Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke oder UV-härtbaren 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.

**[0057]** 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 Metallkarosserie zusammengefügt werden, der Fall sein kann.

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

Die Substrate können die unterschiedlichsten Verwendungszwecke haben. Vorzugsweise handelt es sich bei den Substraten um Karosserieteile 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 Karosserieteile von PKW und Teilen hiervon.

**[0058]** 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 Elektrotauchlackierungen als Grundierungen (G) verwendet. Die Elektrotauchlackierungen (G) werden in üblicher und bekannter Weise aus elektrophoretisch, insbesondere kathodisch, abscheidbaren Elektrotauchlacken hergestellt. Die resultierenden Elektrotauchlackenschichten (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.

**[0059]** 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.

**[0060]** 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.

**[0061]** 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.

**[0062]** 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.

**[0063]** 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)

**[0064]** 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 Trimellithsäureanhydrid 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 deionisiertem Wasser auf einen Anteil nichtflüchtiger Bestandteile von 60,0 Gew.-%, eingestellt.

### Herstellbeispiel 2.1: Erste wäßrige Polyurethandispersion (a.1.2.1)

**[0065]** Aus 2017 Gew.-Teilen Hexan-1,6-diol, 1074 Gew.-Teilen Isophthalsäure und 3627 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 Polyester vorprodukt mit einer Säurezahl 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 Polyester vorprodukts 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)**

**[0066]** 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)**

**[0067]** 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 mit weiterem deionisierten Wasser auf einen Anteil nichtflüchtiger Bestandteile von 35,5 Gew.-%, eingestellt.

**Herstellbeispiel 4: Die Herstellung der Komponente (a.3): Mit Hydroxyacetophenon modifiziertes Polyethylenimin:**

**[0068]** Es wurden 10g ( $6,25 \cdot 10^{-3}$  mol) eines Polyethylenimins mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w = 800$  g/mol (Lupasol FG der Fa. BASF AG, Verhältnis von primären:sekundären:tertiären Aminogruppen (p-s-t): 1:0,9:0,5) in 100g Ethanol unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und bei 50°C innerhalb von 5 Minuten mit 17,9 g (0,13 mol) 2'-Hydroxyacetophenon versetzt, wobei man noch 4 Stunden bei dieser Temperatur rühren ließ und das Produkt ohne weitere Reinigung einsetzte. Die Löslichkeit der solchermaßen hergestellten Komponente (a.3) beträgt > 100 g/Liter Wasser bei Raumtemperatur.

**Herstellbeispiel 5: Die Herstellung eines wässrigen Basislacks (A)**

**[0069]** 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 eines polyurethanmodifiziertem 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) gemäß Herstellbeispiel 4 vermischt.

**[0070]** Anschließend wird der Basislack mit einem handelsüblichen Rheomat auf Spritzviskosität 90-100 mPas /1000 s<sup>-1</sup> eingestellt.

## Beispiel 1 : Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung und deren Prüfung

**[0071]** Für das Beispiel 1 wurde der Basislack (A) gemäß Herstellbeispiel 5, ein wäßriger Basislack (B) (Metallic-Wasserbasislack Black Sapphire der Fa. BASF Coatings AG), enthaltend ebenfalls die Komponente (a.3.) gemäß Herstellbeispiel 4 in einem Anteil von 2 Gew.-%, bezogen auf den Basislack (B), und ein handelsüblicher Einkomponenten-Klarlack (C) (Protect 2 der Fa. Dupont) verwendet.

Für das Vergleichsbeispiel V 1 wurde der Basislack (A) gemäß Herstellbeispiel 5 sowie der vorstehende Basislack (B) (Metallic-Wasserbasislack Black Sapphire der Fa. BASF Coatings AG) jeweils ohne Komponente (a.3) verwendet.

**[0072]** 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.

**[0073]** Beim Beispiel 1 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.

**[0074]** Die Haftung der Schicht aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zu der darunterliegenden Grundierung (G) sowie zu der Schicht aus Basislack (B) ist ausgezeichnet.

**[0075]** Der Schädigung der Prüftafeln (Steinschlagsimulation) erfolgte nach folgendem Verfahren:

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

Der Beschuss der lackierten Prüflinge erfolgte mit einem Steinschlagprüfgerät Typ 508 der Fa. Erichsen gemäß DIN 55996-1. Auf das Durchgangrohr 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 Rohrschnittes 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.

**[0076]** 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

**[0077]** Die korrosionsbedingte Zuwachsrate der ursprünglich durch den Steinschlag geschädigten Fläche wurde bil-

analytisch ermittelt. Nach 9 Wochen wurde die wochenmittlere Zuwachsrate errechnet.

[0078] 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 Korrosionswechseltests (KWT)

	Komponente (a.3)	KWT: Zuwachs der geschädigten Fläche in % pro Woche
Beispiel 1	Mit Hydroxyacetophenon modifiziertes Polyethylenimin	0,820
Vergleichsbeispiel V1	-	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 wasserlösliche oder wasserdispersierbare korrosionsinhibierende oligo- oder polymere Komponente, welche einen Grundkörper (GK) mit mindestens zwei sich wiederholenden Monomereinheiten (ME) sowie mindestens einen ein- und/oder mehrzähligen potentiell anionischen Liganden (L), welcher nach der thermischen Härtung der Mehrschichtlackierung unverändert zur Komplexbildung befähigt ist, aufweist,

enthält.

2. Mehrschichtlackierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Basislack (A) und/oder der Basislack (B) ein wäßriger Basislack ist.

3. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **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.

4. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Komponente (a.3) eine Wasserlöslichkeit oder Wasserdispersierbarkeit bei Raumtemperatur von mindestens 20 g/Liter Wasser aufweist.

5. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Monomereinheiten (ME) der Komponente (a.3) ausgewählt sind aus der Gruppe

- (Meth)acrylateinheiten, insbesondere in Kombination mit weiteren Monomereinheiten, wie beispielsweise Styrol-, Vinylimidazol-, Vinylphosphonsäure-, Acrylsäure-, Maleinsäureanhydrid-, oder Maleinsäureeinheiten,
- Alkylen- und/oder Arylenamideinheiten,
- Alkylenoxideinheiten, insbesondere Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten, sowie
- besonders bevorzugt Alkylenimineinheiten, insbesondere Ethylenimineinheiten.

6. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Ligand (L) der Komponente (a.3) ausgewählt ist aus der Gruppe

- Organophosphorverbindungen, wie insbesondere Organophosphonate, bevorzugt am organischen Substituenten hydroxyamino- oder amidofunktionalisierte Phosphonate,
- Organoschwefelverbindungen, wie insbesondere funktionalisierte Thioverbindungen wie Thiol-, Polythiol-, Thiocarbonsäure-, Thioaldehyd-, Thioketon-, Dithiocarbamat-, Sulfonamid- und/oder Thioamidverbindungen, bevorzugt Polythiole mit mindestens 2 Thiolgruppen, vorzugsweise mindestens 3 Thiolgruppen, besonders bevorzugt Polyesterpolythiole mit mindestens 3 Thiolgruppen,
- acylierte Harnstoffe und Thioharnstoffe, wie insbesondere Benzoylharnstoff- und/oder -thioharnstoffverbindungen,
- Di- und/oder Polyamine, wie insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder bevorzugt höherfunktionelle Amine, wie beispielsweise Jeffcat®-Typen (Fa. Huntsman), wie insbesondere Trialkylamine, bevorzugt Diaminoalkyl-hydroxyalkylamine, wie besonders bevorzugt N,N-bis(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin (Jeffcat® ZR50),
- Chinoline, Choline und/oder Benzimidazole, wie insbesondere Aminochinolin- und/oder Mercaptobenzimidazolverbindungen,
- Hydroxyverbindungen die insbesondere in sterisch günstiger Position, bevorzugt in 1,3-Stellung, weitere Carbonyl-, Carbonsäure-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen aufweisen, ganz besonders bevorzugt Hydroxyacetophenone,
- Carbonylverbindungen, die insbesondere in sterisch günstiger Position, bevorzugt in 1,3-Stellung, weitere Carbonyl-, Carbonsäure-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen aufweisen, besonders bevorzugt Acetylacetonatverbindungen,
- Carbene und/oder
- Acetylenverbindungen, wie insbesondere Propargylverbindungen.

7. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet,**

**daß** sie auf einem ungründierten und/oder vorzugsweise einem zumindestens teilweise mit einer Grundierung (G) versehenen metallischen Substraten aufgebracht ist

8. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, umfassend

- (1) mindestens eine erste farb- und/oder effektgebende Basislackierung aus wäßrigem Basislack (A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 6,
- (2) bevorzugt eine zweite farb- und/oder effektgebende Basislackierung aus wäßrigem 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 ungründiertes 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), bevorzugt Basislack (B) und Klarlack (C) sowie gegebenenfalls der ungehärteten Grundierung (G).

9. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen nach Anspruch 8, **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.

10. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **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.

**Claims**

1. Multicoat color and/or effect paint system comprising, lying above 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) forming 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 water-soluble or water-dispersible, corrosion-inhibiting, oligomeric or polymeric component which comprises a parent structure (GK) having at least two repeating monomer units (ME) and also at least one uni- and/or multidentate, potentially anionic ligand (L) which is still capable of forming complexes after the multicoat paint system has been thermally cured.

2. Multicoat paint system according to Claim 1, **characterized in that** the basecoat material (A) and/or the basecoat material (B) is an aqueous basecoat material.

3. Multicoat paint system according to either of Claims 1 and 2, **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).

4. Multicoat paint system according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** component (a.3) has a water-solubility or water-dispersibility at room temperature of at least 20 g/liter of water.

5. Multicoat paint system according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the monomer units (ME) of component (a.3) are selected from the group consisting of

- (meth)acrylate units, more particularly in combination with further monomer units, such as, for example, styrene, vinylimidazole, vinylphosphonic acid, acrylic acid, maleic anhydride or maleic acid units,
- alkylenamide and/or arylenamide units,
- alkylene oxide units, more particularly ethylene oxide and/or propylene oxide units, and
- more preferably alkylenimine units, especially ethylenimine units.

6. Multicoat paint system according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** the ligand (L) of component (a.3) is selected from the group

- organophosphorus compounds, such as, in particular, organophosphonates, preferably phosphonates hydroxy-, amino- or amido-functionalized on the organic substituent,
- organosulfur compounds, such as, in particular, functionalized thio compounds such as thiol, polythiol, thio-carboxylic acid, thioaldehyde, thioketone, dithiocarbamate, sulfonamide and/or thioamide compounds, preferably polythiols having at least 2 thiol groups, preferably at least 3 thiol groups, more preferably polyester polythiols having at least 3 thiol groups,
- acylated ureas and thioureas, such as, in particular, benzoylurea compounds and/or benzoylthiourea compounds,
- diamines and/or polyamines, such as, in particular, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) or preferably amines of higher functionality, such as, for example, Jeffcat® products (Huntsman), such as, in particular, trialkylamines, preferably diaminoalkyl-hydroxyalkylamines, such as, preferably, N,N-bis(3-dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamine (Jeffcat® ZR50),
- quinolines, cholines and/or benzimidazoles, such as, in particular, aminoquinoline compounds and/or mercaptobenzimidazole compounds,
- hydroxy compounds which in particular contain further carbonyl, carboxylic acid, thiocarbonyl and/or imino groups in a sterically favorable position, preferably in 1,3-position, very preferably hydroxyacetophenone,
- carbonyl compounds which, in particular, contain further carbonyl, carboxylic acid, thiocarbonyl and/or imino groups in a sterically favorable position, preferably in 1,3-position, more preferably acetylacetonate compounds,
- carbenes and/or
- acetylene compounds, such as, in particular, propargyl compounds.

7. Multicoat paint system according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** it is applied to an unprimed metallic substrate and/or preferably to a metallic substrate provided at least partly with a primer (G).



8. Process for producing multicoat paint systems, comprising

(1) at least one first color and/or effect basecoat comprising aqueous basecoat material (A) according to any of Claims 1 to 6,

(2) preferably a second, color and/or effect basecoat comprising aqueous 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 material (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), preferably basecoat material (B), and clearcoat material (C), and also, where appropriate, the uncured primer (G).

9. Process for producing multicoat paint systems according to Claim 8, **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  $\mu\text{m}$ .

10. Process for producing multicoat paint systems according to either of Claims 8 and 9, **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  $\mu\text{m}$ .

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 oligo- ou polymère anticorrosion hydrosoluble ou dispersable dans l'eau, qui comporte un corps de base (GK) comportant au moins deux motifs monomères (ME) répétitifs ainsi qu'au moins un ligand (L) potentiellement anionique mono- et/ou pluridenté, qui, inaltéré après le durcissement thermique du revêtement de peinture multicouche, est apte à la formation de complexes.

2. Revêtement de peinture multicouche selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la peinture de fond (A) et/ou la peinture de fond (B) est/sont une/des peinture(s) de fond à l'eau.

3. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **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.

4. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le composant (a.3) présente une hydrosolubilité ou une dispersibilité dans l'eau à la température ambiante d'au moins 20 g/litre d'eau.

5. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les motifs monomères (ME) du composant (a.3) sont choisis dans le groupe

- des motifs (méth)acrylate, en particulier en association avec d'autres motifs monomères, comme par exemple des motifs styrène, vinylimidazole, acide vinylphosphonique, acide acrylique, anhydride maléique, ou acide

maléique,

- des motifs alkylène- et/ou arylène-amide,

- des motifs oxyde d'alkylène, en particulier des motifs oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène, ainsi que

- de façon particulièrement préférée des motifs alkylène-imine, en particulier des motifs éthylène-imine.

- 5 6. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le ligand (L) du composant (a.3) est choisi dans le groupe

10 - des composés organophosphorés, comme en particulier des organophosphonates, de préférence des phosphonates à fonctionnalisation hydroxy, amino ou amido au niveau du substituant organique,

- des composés organosulfurés, comme en particulier des composés thio fonctionnalisés, tels que des composés thiol, polythiol, acide thiocarboxylique, thioaldéhyde, thiocétone, dithiocarbamate, sulfonamide et/ou thioamide, de préférence des polythiols comportant au moins 2 groupes thiol, encore mieux au moins 3 groupes thiol, de façon particulièrement préférée des polyesterpolythiols comportant au moins 3 groupes thiol,

15 - des urées et thiourées acylées, comme en particulier des composés benzoylurée et/ou -thiourée,

- des di- et/ou polyamines, comme en particulier l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou de préférence des amines à plus haute fonctionnalité, comme par exemple les types Jeffcat® (société Huntsman), comme en particulier des trialkylamines, de préférence des diaminoalkyl-hydroxyalkylamines, comme de façon particulièrement préférée la N,N-bis(3-diméthyl-aminopropyl)-N-isopropanolamine (Jeffcat® ZR50),

20 - des quinoléines, cholines et/ou benzimidazoles, comme en particulier des composés aminoquinoléine et/ou mercaptobenzimidazole,

- des composés hydroxylés qui comportent en particulier en une position stériquement favorable, de préférence en position 1,3, d'autres groupes carbonyle, carboxy, thiocarbonyle et/ou imino, de façon tout particulièrement préférée des hydroxyacétophénone,

25 - des composés carbonyle qui comportent en particulier en une position stériquement favorable, de préférence en position 1,3, d'autres groupes carbonyle, carboxy, thiocarbonyle et/ou imino, de façon particulièrement préférée des composés acétylacétone,

- des carbènes et/ou

- des composés acétylène, comme en particulier des composés propargyle.

- 30 7. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il est** appliqué sur un support métallique non muni d'un primaire et/ou de préférence sur un support métallique au moins partiellement muni d'un primaire (G).

- 35 8. Procédé pour la production de revêtements de peinture multicouches, comprenant

(1) au moins un premier revêtement de peinture de fond colorant et/ou à effet à base d'une peinture de fond (A) à l'eau selon les revendications 1 à 6,

40 (2) de préférence un deuxième revêtement de peinture de fond colorant et/ou à effet à base d'une peinture de fond (B) à l'eau 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)

45 (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

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

- 55 9. Procédé pour la production de revêtements de peinture multicouches selon la revendication 8, **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.**

## EP 2 393 611 B1

10. Procédé pour la production de revêtements de peinture multicouches selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, **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  $\mu\text{m}$ .

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

## 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] [0013] [0054]
- WO 2005021168 A1 [0005] [0013]
- WO 2006062666 A1 [0005]
- DE 10300751 A1 [0007] [0008]
- EP 0593454 B1 [0013] [0015] [0016] [0017] [0018] [0019]
- DE 19948004 A1 [0013] [0022] [0023] [0047] [0054]
- EP 0787159 B1 [0013] [0019] [0020] [0021]
- EP 0608021 A1 [0022]
- DE 19645761 A1 [0022]
- DE 19722862 A1 [0022]
- WO 9854266 A1 [0022]
- EP 0522419 A1 [0022]
- EP 0522420 A2 [0022]
- DE 10039262 A1 [0022]
- DE 4437535 A1 [0023]
- DE 3636183 A1 [0026]
- DE 3636156 A1 [0026]
- DE 3718446 A1 [0026]
- DE 3719804 A1 [0026]
- DE 3930601 A1 [0026]
- EP 0068311 A1 [0026]
- EP 0264843 A1 [0026]
- EP 0265820 A1 [0026]
- EP 0283852 A1 [0026]
- EP 0293746 A1 [0026]
- EP 0417567 A1 [0026]
- US 4828826 A [0026]
- US 5244649 A [0026]
- WO 2005021168 A [0051] [0056]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 380, 381, 176 [0026]
- Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 180, 181, 451-453563, 400, 467, 459, 52, 379 [0029]
- Chelate. Chelaten'' vergleiche Römpp Online. Georg Thieme Verlag, 2005 [0034]
- Römpp Online. Georg Thieme Verlag, 2008 [0036]
- Curing in Seconds with NIR. **ROGER TALBERT**. Industrial Paint & Powder. April 2001, 30-33 [0061]
- Lackiertechnik. *Galvanotechnik*, vol. 90 (11), 3098-3100 [0061]