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

(11) **EP 2 393 612 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

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

(21) Anmeldenummer: **10700498.8**

(22) Anmeldetag: **14.01.2010**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/000147

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/089016 (12.08.2010 Gazette 2010/32)

(54) **BESCHICHTUNGSMITTEL FÜR KORROSIONSSTABILE 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 102009007629**

(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

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).

EP 2 393 612 B1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

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

Stand der Technik

[0002] Moderne Kraftfahrzeuge weisen gewöhnlich farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen auf. In der Regel umfassen diese Mehrschichtlackierungen eine Elektrotauchlackierung, eine Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht, eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und eine Klarlackierung. Die Mehrschichtlackierungen werden vorzugsweise mit Hilfe sogenannter Naß-in-naßVerfahren 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 Elektrotauchlackierung und der Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht einbezogen werden.

[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.

[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 Elektrotauchlack beschichtet. Die resultierende Elektrotauchlackschicht wird eingebrannt. Die Elektrotauchlackschicht 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. 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 μm, vorzugsweise von etwa 15 μm, 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 UV-absorbierenden Pigmenten, wie in WO 2005/021168 A1 und WO 2006/062666 A1 beschrieben, daß die UV-Stabilität der betreffenden Mehrschichtlackierungen gewährleistet ist.

[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.

[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.

[0008] Die in der Elektrotauchlackschicht üblicherweise verwendeten Korrosionsschutzmittel sind pigmentförmig und werden als Pigmentpasten 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 Korrosionschutzmittel 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 Komponente mit einem Grundkörper (GK1), ausgewählt aus der Gruppe der niedermolekularen Alkyl-, Aryl- Aralkyl- Cycloalkylreste und/oder heterocyclischen Reste,welcher mindestens eine Phosphorsäuregruppe als Ligand (L1) trägt, und/oder mindestens eine korrosionsinhibierende Komponente mit einem Grundkörper (GK2), ausgewählt aus der Gruppe der Alkyl-, Aryl- Aralkyl- Cycloalkylreste, heterocyclische Reste und/oder Polymere, welcher mindestens eine Phosphonsäuregruppe als Ligand (L2) trägt,

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 konnte. 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 < 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

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 wesentlich 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.

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] 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 Pfropfmischpolymerisate 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 Pfropfmischpolymerisaten 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.

[0027] 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 Pfropfmischpolymerisation, 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 Pfropfmischpolymerisat (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.

[0028] 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)

[0029] Der Basislack (A) enthält bevorzugt 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, und/oder deren Mischungen ausgewählt werden. Ganz besonders bevorzugt weist das Pigment (a.2) UV-absorbierende Bestandteile auf.

[0030] 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 Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP0068311 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.

[0031] 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 Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cad-

miumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] Beispiele für fluoreszierende und phosphoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

[0035] 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.

[0036] 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

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] Der Gehalt an UV-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 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)

[0040] Die korrosionsinhibierende Komponente (a.3) enthält mindestens eine an einen Grundkörper (GK1) gebundene Phosphorsäuregruppe als Ligand (L1) und/oder mindestens eine an einen Grundkörper (GK2) gebundene Phosphonsäuregruppe als Ligand (L2), welcher eine gute Haftung auf dem metallischen Substrat ermöglicht und 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"). Der Ligand (L) verliert bei der thermischen Härtung der Mehrschichtlackierung ihre Eigenschaft als Chelatbildner nicht. Der Ligand (L) hemmt 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.

[0041] Erfindungsgemäße Grundkörper (GK1), welche mindestens eine Phosphorsäuregruppen als Ligand (L1) tragen, sind niedermolekulare gegebenfalls substituierte Alkyl-, Aryl- Aralkyl- Cycloalkylreste und/oder heterocyclische Reste, wie insbesondere Pyridine, Pyrimidine, Pyrazole, Pyrrole, Thiophene, Furane, Benzimidazole, Benzthiazole, Benztriazole, Benzoxazole, Chinoline, Isochinoline, Indane, Indene, Benzpyrone, sowie besonders bevorzugt Triazine. Bevorzugt sind gegebenenfalls substituierte Alkylreste als Grundkörper (GK1), besonders bevorzugt solche mit 3 bis 30, insbesondere solche mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen. Niedermolekulare Grundkörper (GK1) weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von weniger als 750 Dalton, besonders bevorzugt von weniger als 500 Dalton auf.

[0042] Erfindungsgemäße Grundkörper (GK2), welche mindestens eine Phosphonsäuregruppe als Ligand (L2) tragen, sind niedermolekulare Alkyl-, Aryl- Aralkyl- Cycloalkylreste, heterocyclische Reste und/oder Polymere, welche Monomerbausteine mit Phosphonsäuregruppen enthalten und gewichtsmittlere Molekulargewichte Mw (bestimmbar mittels Gelpermeationschromatographie nach den Normen DIN 55672-1 bis -3) von vorzugsweise mehr als 400 Dalton, besonders bevorzugt mehr als 600 Dalton und ganz besonders bevorzugt mehr als 800 Dalton aufweisen. Niedermolekulare Grundkörper (GK2) weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von weniger als 750 Dalton, besonders bevorzugt von weniger als 500 Dalton auf. Bevorzugt sind als Grundkörper (GK2) Polymere aus monoethylenisch ungesättigten Mo-

nomerbausteinen, die mindestens einen monoethylenisch ungesättigten Baustein mit einer Phosphonsäuregruppe als Ligand (L), besonders bevorzugt Vinylphosphonsäure, enthalten. Solche Polymerisate sind beispielsweise in WO 2007/125028 A2 beschrieben, wobei die dort beschriebenen Copolymerisate, enthaltend neben den phosphonsäuregruppentragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, monoethylenisch ungesättigte Monomere mit aromatischen Stickstoffheterocyclen, im Sinne der Erfindung ganz besonders bevorzugt sind.

[0043] Die Grundkörper (GK1) beziehungsweise (GK2) können, wenn notwendig, in bekannter Weise hydrophil modifiziert werden. Hierfür werden insbesondere zusätzliche ionische und/oder nichtionische Substituenten in den Grundkörper (GK) eingeführt. Insbesondere sind dies im Falle anionischer Substituenten Phenolat, Carboxylat-, Thiolat-, 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, wobei die Substituenten auch als zusätzliche Liganden (L) fungieren können.

[0044] 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)

[0045] 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.-%.

[0046] 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 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 rheologiesteuernden Additiven und Flammschutzmitteln ausgewählt.

[0047] 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.

[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 Rührkessel, Rührwerksmühlen, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung

[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 das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel 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.

[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.

[0052] 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). 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 wird 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 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.

[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 Metallkarosse zusammengefügt werden, der Fall sein kann.

[0058] Ganz besonders bevorzugt sind die Substrate aus Metallen, insbesondere aus Stählen aufgebaut.

[0059] 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.

[0060] 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 Elektrotauchlackschichten (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.

[0061] 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 Verfahrenschritt mit ausgehärtet.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 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.

[0065] 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)

[0066] Aus 898 Gew.-Teilen Neopentylglykol, 946 Gew.-Teilen Hexan-1,6-diol, 570 Gew.-Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid, 2107 Gew.-Teile einer oligomeren Fettsäure (Pripol®1012, Firma Uniqema, Dimerengehalt mindestens 97 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 1 Gew.-%, Monomerengehalt 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)

[0067] 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.-%, Monomerengehalt 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 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)

[0068] 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.-%, Monomerengehalt 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)

[0069] 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.-%, Monomerengehalt 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)

[0070] 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 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.x) vermischt, wobei folgende Verbindungen zum Einsatz kamen:

(a.3.1.): Korantin SMK (C6- bis C10-Alkylphosphorsäureester, Hersteller Fa. BASF SE)
(a.3.2.): Vinylphosphonsäuregruppenhaltiges Copolymerisat gemäß Beispiel 1 der WO 2007/125038 A2.

[0071] Anschließend wird der Basislack mit einem handelsüblichen Rheomat auf Spritzviskosität 90-100 mPas /1000 s^{-1} eingestellt.

Beispiele 1 und 2: Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen und deren Prüfung

[0072] Für die Beispiele 1 bis 3 wurde der Basislack (A) gemäß Herstellbeispiel 4 enthaltend korrosionsinhibierende Stoffe (a.3.1) und (a.3.2), ein wäßriger Basislack (B) (Metallic-Wasserbasislack Black Sapphire der Fa. BASF Coatings AG), enthaltend ebenfalls die jeweilige Komponente (a.3.1) und (a.3.2) in einem Anteil von 2 Gew.-%, bezogen auf den

Basislack (B), und ein handelsüblicher Einkomponenten-Klarlack (C) (Protect 2 der Fa. Dupont) verwendet.

[0073] 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.

[0074] 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.

[0075] 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.

[0076] Die Haftung der Schicht aus Basislack (A) zu der darunterliegenden Grundierung (G) sowie zu der darüberliegenden Schicht aus Basislack (B) ist ausgezeichnet.

[0077] 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.

[0078] 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 Rohrabschnittes 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.

[0079] 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

[0080] Die korrosionsbedingte Zuwachsrate der ursprünglich durch den Steinschlag geschädigten Fläche wurde bildanalytisch ermittelt. Nach 9 Wochen wurde die wochenmittlere Zuwachsrate errechnet.

[0081] 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)	Korantin SMK	1,000

(fortgesetzt)

Komponente (a.3)		KWT: Zuwachs der geschädigten Fläche in % pro Woche
(a.3.2)	Vinylphosphonsäu-regruppenhaltiges Copolymerisat	0,800
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 Komponente mit einem Grundkörper (GK1), ausgewählt aus der Gruppe der niedermolekularen Alkyl-, Aryl- Aralkyl- Cycloalkylreste und/oder heterocyclischen Reste,welcher mindestens eine Phosphorsäuregruppe als Ligand (L1) trägt, und/oder mindestens eine korrosionsinhibierende Komponente mit einem Grundkörper (GK2), ausgewählt aus der Gruppe der Alkyl-, Aryl- Aralkyl- Cycloalkylreste, heterocyclische Reste und/oder Polymere, welcher mindestens eine Phosphonsäuregruppe als Ligand (L2) trägt,

enthält.

2. Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Grundkörper (GK1) ein gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen ist.

3. Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,**
daß der Grundkörper (GK2) ein Polymer aus ethylenisch ungesättigten Monomerbausteinen ist, welches mindestens einen ethylenisch ungesättigten Baustein mit einer Phosphonsäuregruppe als Ligand (L2) enthält.

4. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,**
daß der Basislack (A) ein wäßriger Basislack ist.

5. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **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.

6. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,**
daß die Komponente (a.3) ist im Basislack (A) in einer Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks (A), enthalten ist.

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 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 Anspruch 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 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) which 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 component with a parent structure (GK1), selected from the group of low molecular mass alkyl, aryl, aralkyl, and cycloalkyl radicals and/or heterocyclic radicals, which carries at least one phosphoric acid group as ligand (L1), and/or at least one corrosion-inhibiting component with a parent structure (GK2), selected from the group of alkyl, aryl, aralkyl, and cycloalkyl radicals, heterocyclic radicals and/or polymers, which carries at least one phosphonic acid group as ligand (L2).

2. Multicoat color and/or effect paint system according to Claim 1, **characterized in that** the parent structure (GK1) is an optionally substituted alkyl radical having 3 to 30 carbon atoms.

3. Multicoat color and/or effect paint system according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** the parent structure (GK2) is a polymer of ethylenically unsaturated monomer units which comprises at least one ethylenically unsaturated unit with a phosphonic acid group as ligand (L2).

4. Multicoat paint system according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** the basecoat material (A) is an aqueous basecoat material.

5. Multicoat paint system according to any of Claims 1 to 4, **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).

6. Multicoat paint system according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** the component (a.3) is present in the basecoat material (A) in an amount of 0.5% to 5% by weight, based on the total weight of the basecoat material (A).

7. Process for producing multicoat paint systems, comprising

(1) at least one first basecoat comprising basecoat material (A) according to 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 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), basecoat material (B), and 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, comportant un corps de base (GK1), choisi dans le groupe des radicaux alkyle, aryle, aralkyle, cycloalkyle et/ou des radicaux hétérocycliques, de faible masse moléculaire, qui porte au moins un groupe phosphoryle en tant que ligand (L1), et/ou au moins un composant anticorrosion comportant un corps de base (GK2), choisi dans le groupe des radicaux alkyle, aryle, aralkyle, cycloalkyle, des radicaux hétérocycliques et/ou des polymères, qui porte au moins un groupe phosphono en tant que ligand (L2).

2. Revêtement de peinture multicouche colorant et/ou à effet selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le corps de base (GK1) est un radical alkyle éventuellement substitué ayant de 3 à 30 atomes de carbone.

3. Revêtement de peinture multicouche colorant et/ou à effet selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que**
le corps de base (GK2) est un polymère à base de constituants monomères à insaturation éthylénique, qui contient au moins un constituant à insaturation éthylénique comportant un groupe phosphono en tant que ligand (L2).

4. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**
la peinture de fond (A) est une peinture de fond à l'eau.

5. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **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.

6. Revêtement de peinture multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le composant (a.3) est contenu dans la peinture de fond (A) en une quantité de 0,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la peinture de fond (A).

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 du vernis (C)

(i) sur un subjectile non muni d'un primaire,
(ii) de préférence sur un subjectile revêtu avec au moins un primaire (G) non durci ou seulement partiellement durci ou
(iii) de façon particulièrement préférée sur un subjectile 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 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]**
- 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] [0026] [0027] [0047] [0054]**
- EP 0787159 B1 **[0015] [0022] [0024] [0025]**
- EP 0608021 A1 **[0026]**
- DE 19645761 A1 **[0026]**
- DE 19722862 A1 **[0026]**
- WO 9854266 A1 **[0026]**
- EP 0522419 A1 **[0026]**
- EP 0522420 A2 **[0026]**
- DE 10039262 A1 **[0026]**
- DE 4437535 A1 **[0027]**
- DE 3636183 A1 **[0030]**
- DE 3636156 A1 **[0030]**
- DE 3718446 A1 **[0030]**
- DE 3719804 A1 **[0030]**
- DE 3930601 A1 **[0030]**
- EP 0068311 A1 **[0030]**
- EP 0264843 A1 **[0030]**
- EP 0265820 A1 **[0030]**
- EP 0283852 A1 **[0030]**
- EP 0293746 A1 **[0030]**
- EP 0417567 A1 **[0030]**
- US 4828826 A **[0030]**
- US 5244649 A **[0030]**
- WO 2007125028 A2 **[0042]**
- WO 2005021168 A **[0051] [0056]**
- DE 4438504 **[0054]**
- WO 2007125038 A2 **[0070]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 176 **[0030]**
- Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 180-181 **[0033]**
- Chelate. Chelaten. Georg Thieme Verlag, 2005 **[0040]**
- **VON ROGER TALBERT.** *Industrial Paint & Powder,* April 2001, 30-33 **[0063]**
- *Galvanotechnik,* vol. 90 (11), 3098-3100 **[0063]**