

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

3. September 2015 (03.09.2015)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/128107 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)  
C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/34 (2006.01)  
C08G 18/75 (2006.01) C08G 18/40 (2006.01)  
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)  
C08G 18/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/050311

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Januar 2015 (09.01.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
14156823.8 26. Februar 2014 (26.02.2014) EP

(71) Anmelder: BASF COATINGS GMBH [DE/DE];  
Glasuritstrasse 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder: LETTMANN, Bernhard; Heineweg 2, 48317  
Drensteinfurt (DE). HOFFMANN, Peter; Erlengrund 215,  
48308 Senden (DE). JASPER, Raphaela; Hammer Straße  
196, 48153 Münster (DE). KUHN, Kai; Bröderichweg 2  
A, 48159 Münster (DE). KEMPER, Heinz-Jürgen; Am  
Brauckacker 6, 44357 Dortmund (DE). SIEGERT,  
Marion; Balduinstr. 20, 48565 Steinfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: POLYMER IN COLOR GIVING AND/OR EFFECT GIVING MULTI-LAYER LAQUERS

(54) Bezeichnung : POLYMER IN FARB- UND/ODER EFFEKTGEBENDEN MEHRSCHICHTIGEN LACKIERUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to a polymer that can be produced by reacting at least one polymer that is obtainable by reacting (a) dimer fatty acids with at least (b) one polyether comprising a C3 to C6 alkylene radical and with a number average molecular mass of from 450 to 2200 g/mol, the components (a) and (b) being employed in a molar ratio of 0.7/2.3 to 1.3/1.7 and the resulting polymer having a number average molecular mass of from 1500 to 5000 g/mol and an acid number < 10 mg KOH/g, at least one polyether comprising a C3 to C6 alkylene group and with a number average molecular mass of from 250 to 3000 g/mol, at least one compound with at least one functional group capable of forming anions and/or at least one anionic group, and at least one, in particular at least two, functional groups capable of reacting with isocyanates, at least one polyisocyanate, and optionally at least one mono-ol or diol, at least one compound comprising more than two functional groups capable of reacting with isocyanates, and optionally neutralizing the group of component (C) capable of forming anions.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymer, herstellbar durch Umsetzung von mindestens einem Polymer, herstellbar durch Umsetzung von (a) Dimerfettsäuren mit mindestens (b) einem Polyether mit einem C3- bis C6-Alkylenrest und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 450 bis 2200 g/mol, die Komponenten (a) und (b) in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,3/1,7 eingesetzt werden und das resultierende Polymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 5000 g/mol und eine Säurezahl < 10 mg KOH/g besitzt, mindestens einem Polyether mit einem C3- bis C6-Alkylenrest und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 250 bis 3000 g/mol, mindestens einer Verbindung mit mindestens einer zur Anionenbildung befähigten funktionellen Gruppe und/oder mindestens einer anionischen Gruppe, und mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, mit Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen, mindestens einem Polyisocyanat, und gegebenenfalls mindestens einem Mono- oder Diol, mindestens einer Verbindung mit mehr als zwei mit Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen, und gegebenenfalls Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen der Komponente (C).

WO 2015/128107 A1

## Polymer in farb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierungen

Die Erfindung betrifft ein neuartiges Polymer. Sie betrifft ferner einen pigmentierten wässrigen Basislack, welcher dieses Polymer enthält sowie die Verwendung des besagten Polymers in pigmentierten wässrigen Basislacken. Sie betrifft ferner ein  
5 Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen sowie die mit Hilfe des besagten Verfahrens herstellbaren Mehrschichtlackierungen. Zudem betrifft die vorliegende Erfindung die Reparatur von Fehlstellen auf Mehrschichtlackierungen.

10 Aus dem Stand der Technik ist eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierungen bekannt. Aus dem Stand der Technik (vgl. z.B. die deutsche Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 17, Zeile 37, bis Seite 19, Zeile 22, oder das deutsche Patent DE 100 43 405 C1, Spalte 3, Absatz [0018], und Spalte 8, Absatz [0052], bis Spalte 9, Absatz [0057], in  
15 Verbindung mit Spalte 6, Absatz [0039], bis Spalte 8, Absatz [0050]) ist das folgende Verfahren bekannt, bei dem

- (1) ein pigmentierter wässriger Basislack auf ein Substrat aufgebracht wird,
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird,
- 20 (3) auf die so erhaltene Basislacksschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend
- (4) die Basislacksschicht zusammen mit der Klarlacksschicht gehärtet wird.

Dieses Verfahren wird beispielsweise in großem Umfang sowohl für die  
25 Erstlackierung (OEM) von Automobilen sowie der Lackierung von Metall- und Kunststoffanbauteilen eingesetzt. Dabei treten unter bestimmten Bedingungen Haftungsprobleme, insbesondere zwischen Basislack und Klarlack auf. Zudem wird das Verfahren auch für die Automobilreparaturlackierung von Automobilkarossen eingesetzt. Hier ist sowohl die OEM-Automobilreparaturlackierung als auch die  
30 Automobilreparaturlackierung gemeint, welche beispielsweise in einer Werkstatt stattfindet. Dabei ist vor allem die Haftung zwischen dem bei der Reparaturlackierung eingesetzten Basislack und der Erstlackierung problematisch.

Für wässrige Basislacke haben sich so genannte Polyurethan-Dispersionen als besonders geeignet erwiesen. Häufig verwendete Polyurethandispersionen sind beispielsweise in WO 90/01041 beschrieben.

- 5 Allgemein werden im Bereich der Autoreparaturlackierung häufig so genannte Mischsysteme eingesetzt. Aus diesen wird erst beim Endkunden (Reparaturlackierer) durch Zusammenstellen verschiedener Komponenten ein Wasserbasislack erstellt.

Der Endkunde erhält eine Mischformel; diese beinhaltet eine Mischung  
10 verschiedener pigmentierter Lackkomponenten aus denen der Zielfarbtönen erstellt wird. Zusammen mit weiteren Komponenten entsteht daraus der Wasserbasislack. Ein solches Mischsystem ist in der DE 19942515 vorbeschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Polymer zur Verfügung zu  
15 stellen, mit Hilfe dessen sich Beschichtungen herstellen lassen, die die oben bezeichneten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Hierunter ist eine Haftungsverbesserung sowohl bei der Lackierung von Metall- und Kunststoffsubstraten als auch insbesondere bei der Autoreparaturlackierung zu verstehen.

20 Bei der Lackierung von Metall- und Kunststoffsubstraten steht hier neben der Haftung des Basislacks auf dem Untergrund die Haftung zwischen Basislack und Klarlack im Vordergrund. Bei der Autoreparaturlackierung steht neben der Haftung zwischen Basislack und Klarlack die Haftung zwischen Basislack und Erstlackierung  
25 im Vordergrund. Diese soll insbesondere für den Einsatz in der Autoreparaturlackierung verbessert werden.

Die Haftungsproblematik ist insbesondere dann eklatant, wenn die beschichteten Substrate der Witterung ausgesetzt sind. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung  
30 bestand somit auch darin, Beschichtungen zur Verfügung zu stellen, die auch, nachdem sie der Witterung ausgesetzt waren, noch hervorragende Haftungseigenschaften besitzen.

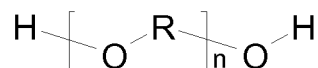
Ein Haftungsverlust manifestiert sich darin, dass bei Einwirkung von Steinschlägen bei gealterten (der Witterung ausgesetzten) Reparaturlackierungen Abplatzungen auftreten. Bei der Reinigung der Karosserie mittels heute vielerorts üblichen Dampfstrahlgeräten kann dann eine solche, durch einen Steinschlag hervorgerufene kleine Abplatzung zu einer großflächigen Ablösung des Lackfilmes führen. Insbesondere betroffen sind hochchromatische Farben, die einen hohen Pigmentgehalt in der Basislacksschicht aufweisen.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise durch ein Polymer gelöst, welches herstellbar ist durch Umsetzung von

(A) mindestens einem Polymer, herstellbar durch Umsetzung von

(a) Dimerfettsäuren mit

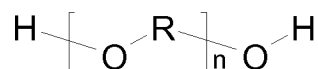
(b) mindestens einem Polyether der allgemeinen Strukturformel (I)



(I)

wobei es sich bei R um einen C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylrest handelt und n entsprechend so gewählt ist, dass der besagte Polyether ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 450 bis 2200 g/mol besitzt, die Komponenten (a) und (b) in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,3/1,7 eingesetzt werden und das resultierende Polymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 5000 g/mol und eine Säurezahl < 10 mg KOH/g besitzt,

(B) mindestens einem Polyether der allgemeinen Strukturformel (II)



(II)

wobei es sich bei R um einen C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylrest handelt und n entsprechend so gewählt ist, dass der besagte Polyether ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 3000 g/mol besitzt,

(C) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer zur Anionenbildung befähigten funktionellen Gruppe und/oder mindestens einer anionischen Gruppe,

und mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, mit Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen, wobei die Verbindung von (A) und (B) verschieden ist,

(D) mindestens einem Polyisocyanat, und

- 5 (E) gegebenenfalls mindestens einem Mono- oder Diol, das von (A), (B) und (C) verschieden ist,

(F) mindestens einer Verbindung mit mehr als zwei mit Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen, wobei die Verbindung von (A), (B) und (C) verschieden ist,

- 10 und gegebenenfalls Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen der Komponente (C).

Die Bedingung, dass  $n$  so gewählt wird, dass der besagte Polyether ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 450 bis 2200 g/mol besitzt, sei wie folgt  
15 veranschaulicht. Handelt es sich beispielsweise bei R um einen Tetramethylenrest und soll das zahlenmittlere Molekulargewicht 1000 g/mol betragen, so liegt  $n$  im Mittel zwischen 13 und 14.

So weit im Folgenden Normen z.B. zur Bestimmung von Parametern angegeben  
20 sind, so ist unter der Angabe der jeweiligen Norm, die am Tag der Einreichung dieser Anmeldung gültige Fassung zu verstehen.

Bei dem erfindungsgemäßen Polymer handelt es sich bevorzugt um ein Polyurethan.

25 **Komponente (a):**

Das erfindungsgemäße Reaktionsprodukt wird unter Einsatz mindestens einer Dimerfettsäure (a) hergestellt.

Als Dimerfettsäuren (seit langem auch bekannt als dimerisierte Fettsäuren oder  
30 Dimersäuren) werden allgemein und insbesondere im Rahmen der vorliegenden Erfindung Gemische bezeichnet, die durch Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren hergestellt werden. Sie sind beispielsweise herstellbar durch katalytische Dimerisierung von pflanzlichen, ungesättigten Fettsäuren, wobei als Ausgangsstoffe insbesondere ungesättigte  $C_{12}$ - bis  $C_{22}$ -Fettsäuren eingesetzt werden. Die

Verknüpfung verläuft vornehmlich nach dem Diels-Alder-Typ und es resultieren, je nach Zahl und Lage der Doppelbindungen der zur Herstellung der Dimerfettsäuren eingesetzten Fettsäuren, Gemische aus vornehmlich dimeren Produkten, die zwischen den Carboxylgruppen cycloaliphatische, linear-aliphatische, verzweigt aliphatische und auch C<sub>6</sub>-aromatische Kohlenwasserstoffgruppen aufweisen. Je nach Mechanismus und/oder gegebenenfalls nachträglicher Hydrierung können die aliphatischen Reste gesättigt oder ungesättigt sein und auch der Anteil von aromatischen Gruppen kann variieren. Die Reste zwischen den Carbonsäuregruppen enthalten dann beispielsweise 24 bis 44 Kohlenstoffatome. Bevorzugt werden zur Herstellung Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt, sodass das dimere Produkt also 36 Kohlenstoffatome aufweist. Vorzugsweise weisen die Reste, welche die Carboxylgruppen der Dimerfettsäuren verbinden, keine ungesättigten Bindungen und keine aromatischen Kohlenwasserstoffreste auf.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden bei der Herstellung also bevorzugt C<sub>18</sub>-Fettsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Linolen-, Linol- und/oder Ölsäure eingesetzt.

In Abhängigkeit von der Reaktionsführung entstehen bei der oben bezeichneten Oligomerisierung Gemische, die hauptsächlich dimere, aber auch trimere Moleküle sowie monomere Moleküle und sonstige Nebenprodukte enthalten. Üblicherweise wird destillativ gereinigt. Handelsübliche Dimerfettsäuren enthalten im Allgemeinen mindestens 80 Gew.-% dimere Moleküle, bis zu 19 Gew.-% trimere Moleküle und maximal 1 Gew.-% monomerer Moleküle und sonstiger Nebenprodukte.

Es ist bevorzugt, Dimerfettsäuren einzusetzen, die zu mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 98 Gew.-% aus dimeren Fettsäuremolekülen bestehen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, Dimerfettsäuren einzusetzen, die zu mindestens 90 Gew.-% aus dimeren Molekülen, weniger als 5 Gew.-% aus trimeren Molekülen und zu weniger als 5 Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen Nebenprodukten bestehen. Es ist besonders bevorzugt, Dimerfettsäuren einzusetzen, die zu 95 bis 98 Gew.-% aus dimeren Molekülen, weniger als 5 Gew.-%

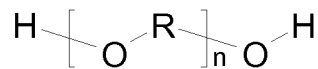
aus trimeren Molekülen und zu weniger als 1 Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen Nebenprodukten bestehen. Ebenfalls besonders bevorzugt werden Dimerfettsäuren eingesetzt, die zu mindestens 98 Gew.-% aus dimeren Molekülen, weniger als 1,5 Gew.-% aus trimeren Molekülen und zu weniger als 0,5 Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen Nebenprodukten bestehen. Die Bestimmung der Anteile von monomeren, dimeren und trimeren Molekülen sowie sonstigen Nebenprodukten in den Dimerfettsäuren kann beispielsweise mittels Gaschromatografie (GC) erfolgen. Dabei werden die Dimerfettsäuren vor der GC-Analyse über die Bortrifluorid-Methode zu den entsprechenden Methylestern umgesetzt (vergleiche DIN EN ISO 5509) und dann mittels GC analysiert.

Als grundlegendes Kennzeichen für „Dimerfettsäuren“ gilt im Rahmen der vorliegenden Erfindung also, dass deren Herstellung die Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren umfasst. Bei dieser Oligomerisierung entstehen vornehmlich, das heißt bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 98 Gew.-% dimere Produkte. Die Tatsache, dass bei der Oligomerisierung überwiegend dimere Produkte entstehen, die also genau zwei Fettsäuremoleküle enthalten, rechtfertigt diese ohnehin gängige Benennung. Ein alternativer Ausdruck für den einschlägigen Begriff „Dimerfettsäuren“ ist also „Gemisch enthaltend dimerisierte Fettsäuren“.

Die einzusetzenden Dimerfettsäuren sind als Handelsprodukte zu erhalten. Zu nennen sind beispielsweise Radiacid 0970, Radiacid 0971, Radiacid 0972, Radiacid 0975, Radiacid 0976 und Radiacid 0977 der Firma Oleon, Pripol 1006, Pripol 1009, Pripol 1012, und Pripol 1013 der Firma Croda, Empol 1008, Empol 1061 und Empol 1062 der Firma Cognis sowie Unidyme 10 und Unidyme TI der Firma Arizona Chemical.

### **Komponente (b):**

Als Komponente (b) wird mindestens ein Polyether der allgemeinen Strukturformel (I)



(I)

eingesetzt, wobei es sich bei R um einen C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkylrest handelt. Der Index n ist  
5 jeweils so zu wählen, dass der besagte Polyether ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 450 bis 2200 g/mol besitzt. Besonders bevorzugt besitzt er ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 700 bis 1400 g/mol und ganz besonders bevorzugt von 800 bis 1200 g/mol.

10 Das zahlenmittlere Molekulargewicht wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung, sofern nicht spezifisch anders angegeben, mittels Dampfdruckosmose bestimmt. Gemessen wird mittels eines Dampfdruckosmometers (Modell 10.00, Fa. Knauer) an Konzentrationsreihen der zu untersuchenden Komponente in Toluol bei 50°C mit Benzophenon als Eichsubstanz zur Bestimmung der experimentellen Eichkonstante  
15 des eingesetzten Messgeräts (nach E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", Akademie-Verlag, Berlin, S. 47 - 54, 1982, wobei darin Benzil als Eichsubstanz eingesetzt wurde).

In dem erfindungsgemäß einzusetzenden Polyether können alle n Reste R gleich  
20 sein. Ebenso ist es aber auch möglich, dass unterschiedliche Arten von Resten R vorhanden sind. Bevorzugt sind alle Reste R gleich.

Bei R handelt es sich bevorzugt um einen C<sub>3</sub>- oder einen C<sub>4</sub>-Alkylrest. Besonders bevorzugt handelt es sich um einen iso-Propylen- oder einen Tetramethylenrest.

25 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Polyether um Polypropylenglycol oder um Polytetrahydrofuran.

### Komponente (A):

30 Die Herstellung des Polymers (A) weist keine Besonderheiten auf. Üblicherweise erfolgt die Veresterung mit Hilfe eines Wasserabscheiders. Dabei werden die Komponenten (a) und (b) in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,3/1,7,

bevorzugt von 0,8/2,2 bis 1,2/1,8 und ganz besonders bevorzugt von 0,9/2,1 bis 1,1/1,9 eingesetzt. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn das Polymer (A) ein Säurezahl von < 10 mg KOH/g besitzt. Bevorzugt besitzt es eine Säurezahl von < 7,5 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt von < 5 mg KOH/g. Die Säurezahl wird  
5 dabei gemäß der DIN EN ISO 2114 bestimmt.

Das resultierende Polymer besitzt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 5000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 4500 g/mol und ganz besonderes bevorzugt 3000 bis 4000 g/mol.

10 Besonders bevorzugte Ausführungsformen werden im Folgenden genannt:

a) In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Polymers (A) wird die Dimerfettsäure aus Linolen-, Linol- und/oder Ölsäure hergestellt, besteht zu  
15 mindestens 98 Gew.-% aus dimeren Molekülen, weniger als 1,5 Gew.-% aus trimeren Molekülen und zu weniger als 0,5 Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen.

b) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des Polymers (A) handelt es sich bei dem einzusetzenden Polyether um Polypropylenglycol oder um Polytetrahydrofuran und er besitzt zudem ein zahlenmittleres  
20 Molekulargewicht von 800 bis 1200 g/mol.

c) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des Polymers (A) werden die Komponenten (a) und (b) in einem molaren Verhältnis von 0,9/2,1 bis 1,1/1,9 eingesetzt.

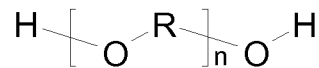
25 d) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des Polymers (A) besitzt dieses eine Säurezahl von < 5 mg KOH/g.

e) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des Polymers (A) besitzt dieses ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 3000 bis 4000 g/mol.

30 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des Polymers (A) sind alle unter a) bis e) angegebenen Merkmale in Kombination realisiert.

**Komponente (B):**

Als Komponente (B) wird mindestens ein Polyether der allgemeinen Strukturformel (II)



(II)

eingesetzt, wobei es sich bei R um einen C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkylrest handelt. Der Index n ist jeweils so zu wählen, dass der besagte Polyether ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 250 bis 3000 g/mol besitzt. Besonders bevorzugt besitzt er ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 2400g/mol und ganz besonders bevorzugt von 1600 bis 2200 g/mol.

In dem erfindungsgemäß einzusetzenden Polyether können alle n Reste R gleich sein. Ebenso ist es aber auch möglich, dass unterschiedliche Arten von Resten R vorhanden sind. Bevorzugt sind alle Reste R gleich.

Bei R handelt es sich bevorzugt um einen C<sub>3</sub>- oder einen C<sub>4</sub>-Alkylrest. Besonders bevorzugt handelt es sich um einen iso-Propylen- oder einen Tetramethylenrest.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Polyether um Polypropylenglycol oder um Polytetrahydrofuran.

**Komponente (C):**

Als Komponente (C) werden Verbindungen mit mindestens einer zur Anionenbildung befähigten funktionellen Gruppe und/oder mindestens einer anionischen Gruppe, und mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, mit Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen eingesetzt, wobei die Komponente (C) von den Komponenten (A) und (B) verschieden ist.

Geeignete mit Isocyanaten reaktionsfähige Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen, bevorzugt sind Hydroxylgruppen.

Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen kommen vor allem Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Diese Gruppen können vor der Umsetzung neutralisiert werden, um eine Reaktion mit den Isocyanatgruppen zu vermeiden.

Als Verbindung, die mindestens zwei mit Isocyanaten reaktionsfähige Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthält, werden bevorzugt solche, ausgewählt aus der Gruppe von Dihydroxycarbonsäuren, Dihydroxysulfonsäuren, Diaminocarbonsäuren und Diaminosulfonsäuren eingesetzt.

Besonders bevorzugt sind beispielsweise Dihydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoesäure, alpha-delta-Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diamino-toluolsulfonsäure-(5) oder 4,4'-Diamino-di-phenylethersulfonsäure geeignet. Besonders bevorzugt geeignet sind auch die durch Oxidation von Monosacchariden zugänglichen Polyhydroxysäuren, z.B. Glukonsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, Glukuronsäure und dergleichen.

Ganz besonders bevorzugt wird Dimethylolpropionsäure eingesetzt.

#### **Komponente (D):**

Als Komponente (D) wird mindestens ein Polyisocyanat eingesetzt.

Als Polyisocyanate kommen grundsätzlich alle der üblichen und bekannten, auf dem Lackgebiet verwendeten Polyisocyanate in Betracht.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-

Diisocyanatocyclohexan, 1,4- Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder  
5 Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, m-Tetramethylxylylendiisocyanat (= 1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol) oder Toluylendiisocyanat.

Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-,  
15 Harnstoff-, Carbodiimid und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden.

Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z. B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden die vorstehend im  
20 Detail beschriebenen Polyisocyanate verwendet.

Bevorzugt werden als Polyisocyanate gesättigte Isocyanate eingesetzt, besonders bevorzugt sind die Polyisocyanate ausgewählt aus der Gruppe von Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat ganz besonders  
25 bevorzugt ist Dicyclohexylmethan-4,4'- diisocyanat.

### **Komponente (E):**

Es kann gegebenenfalls mindestens ein Mono- oder Diol zur Herstellung des  
30 erfindungsgemäßen Polymers verwendet werden, das von den Komponenten (A), (B) und (C) verschieden ist.

.

Es können bevorzugt aliphatische Diole mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500 g/mol eingesetzt werden.

Bei den Diolen kann es sich um cycloaliphatische, bevorzugt aber um acyclische aliphatische Verbindungen handeln, die zwei Hydroxylgruppen als Substituenten tragen.

5

Beispiele geeigneter Dirole sind Ethylenglykol, Neopentylglykol, 1,2,-Propandiol, 2,2,-Dimethyl-1,3-Propandiol, 1,4- Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,5,-Pentandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,6- Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und 1,2-Cyclohexandimethanol.

10

**Komponente (F):**

Bei der Komponente (F) handelt es sich um mindestens eine Verbindung mit mehr als zwei mit Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen, wobei die Komponente (F) von den Komponenten (A), (B) und (C) verschieden ist.

15

Geeignete Verbindungen mit mehr als zwei mit Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen können Polyole mit mehr als zwei Hydroxylgruppen sein.

Beispiele für Polyole mit mehr als zwei Hydroxylgruppen sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythritol sowie Dipentaerythritol.

20

Weitere geeignete Verbindungen mit mehr als zwei mit Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen sind solche, die sowohl Amin- als auch Hydroxylgruppen tragen.

25

Ein besonders geeignetes Beispiel für Verbindungen, die sowohl Amin- als auch Hydroxylgruppen tragen ist Diethanolamin.

Bevorzugt wird als Komponente (F) Trimethylolpropan eingesetzt.

30

## Das Polymer

Das erfindungsgemäße Polymer wird bevorzugt erhalten, indem in einem ersten Schritt die Komponenten (A), (B), (C), (D) und gegebenenfalls (E) zu einem Isocyanatgruppen aufweisenden Zwischenprodukt umgesetzt werden. Die Umsetzung der (A), (B), (C) und (D), und gegebenenfalls (E) erfolgt nach den gut bekannten Verfahren der Polyurethanchemie (vgl. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane, hrsg. von Dr. G.Oertel, Carl Hanser Verlag München-Wien 1983) wobei die Umsetzung der Komponenten (A), (B), (C), (D) und gegebenenfalls (E) bevorzugt nicht stufenweise sondern in einem Schritt durchgeführt wird.

Die Umsetzung kann lösungsmittelfrei durchgeführt werden, bevorzugt wird sie aber in Lösungsmitteln durchgeführt, die gegenüber Isocyanatgruppen inert und mit Wasser mischbar sind. Vorteilhaft werden Lösungsmittel eingesetzt, die neben den oben beschriebenen Eigenschaften auch noch gute Löser für die hergestellten Polyurethane sind und sich aus wässrigen Mischungen leicht abtrennen lassen. Besonders gut geeignete Lösungsmittel sind Aceton und Methylethylketon.

Die Mengen der Komponenten (A), (B), (C), (D) und gegebenenfalls (E) werden so gewählt, dass das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen der Komponente (D) und gegebenenfalls (E) zu der Summe der OH-Gruppen der Komponenten (A), (B), (C) und gegebenenfalls (E) sowie der reaktiven Gruppen der Komponente (C) 2:1 bis 1,05:1, bevorzugt 1,5:1 bis 1,1:1, beträgt.

Die Säurezahl des erfindungsgemäßen Polymers kann durch Auswahl und Menge der Komponente (C) gesteuert werden. Bevorzugt wird die Menge an zur Anionenbildung befähigten Gruppen so ausgewählt, dass das erfindungsgemäße Polymer eine Säurezahl von < 50 mg KOH/g, bevorzugt 10 bis 25 mg KOH/g, aufweist.

Soweit nicht anders angegeben, gibt die Säurezahl die Menge an Kaliumhydroxid in mg an, die zur Neutralisation von 1g der jeweiligen Verbindung verbraucht wird (DIN EN ISO 2114).

Die Umsetzung des aus (A), (B), (C), (D) und gegebenenfalls (E) gebildeten isocyanatgruppenhaltigen Zwischenproduktes mit einer Verbindung mit mehr als zwei mit Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen (F) in einen zweiten Schritt wird vorzugsweise durch die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen so gesteuert, dass es zu Kettenverlängerungen und ggf. auch zu Verzweigungen der Polymermoleküle kommt. Bei dieser Umsetzung muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass keine vernetzten Produkte erhalten werden (vgl. z.B. US-PS-4,423,179), d.h. dass das Molekulargewicht des aus den Komponenten (A) bis (F) aufgebauten Polyurethanharzes nicht über 50000 (Zahlenmittel) liegt. Andererseits sollte das Molekulargewicht auch nicht niedriger als 5000 (Zahlenmittel) sein.

Die Menge der Komponente (F) wird so gewählt, dass das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente (F) zu den Isocyanatgruppen des Zwischenproduktes 0,5:1 bis 4:1, bevorzugt 0,75:1 bis 3,5:1, beträgt. Weiterhin ist bei der Auswahl der Menge der Komponente (F) das Molekulargewicht des Zwischenproduktes und das gewünschte Molekulargewicht des Polyurethanharzes zu berücksichtigen. Ist nämlich das Molekulargewicht des Zwischenproduktes niedrig und eine deutliche Molekulargewichtsvergrößerung erwünscht, so ist die eingesetzte Menge der Komponente (F) niedriger als im Fall eines hohen Molekulargewichts des Zwischenproduktes, bei dem die Komponente (F) hauptsächlich zum Abfangen der freien Isocyanatgruppen und somit zum Abbruch der Reaktion dient.

Außer dem beschriebenen, bevorzugten stufenweisen Aufbau des Polyurethanharzes aus den Komponenten (A) bis (F) ist auch eine gleichzeitige Umsetzung aller Komponenten (A) bis (F) möglich, wobei allerdings sorgsam darauf geachtet werden muss, dass unvernetzte Polyurethane erhalten werden.

Analog zum stufenweisen Aufbau ist auch bei der gleichzeitigen Umsetzung der Komponenten (A) bis (F) die Menge der einzelnen Komponenten (A) bis (F) so zu wählen, dass das entstehende Polyurethanharz ein Molekulargewicht von 5000 bis 50000 (Zahlenmittel).

In der Regel werden die Mengen der Komponenten (A) bis (F) so gewählt, dass das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen der Komponente (D) und gegebenenfalls (E)

zu der Summe der gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Gruppen der Komponenten (A), (B), (C) und gegebenenfalls (E) sowie der reaktiven Gruppen der Komponente (C) 2:1 bis 1:2, bevorzugt 1,5:1 bis 1:1,5, beträgt.

- 5 Das so gewonnene Reaktionsprodukt kann noch freie Isocyanatgruppen aufweisen, die bei einer Dispergierung des Reaktionsproduktes in Wasser hydrolysiert werden. Dazu kann das Reaktionsprodukt in eine wässrige Phase überführt werden.

Das kann z.B. durch Dispergierung des Reaktionsgemisches in Wasser und  
10 Abdestillieren der bei in der Regel weniger als 100°C siedenden organischen Lösungsmittelanteile geschehen. Alternativ kann Wasser zum Reaktionsgemisch zugesetzt werden und der bei in der Regel weniger als 100°C siedenden organischen Lösungsmittelanteil abdestilliert werden.

15 Unter wässriger Phase ist Wasser, das auch noch organische Lösungsmittel enthalten kann, zu verstehen. Als Beispiel für Lösungsmittel, die im Wasser vorhanden sein können, seien heterocyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester und Ketone, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, Toluol; Xylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren  
20 Acetate, Butyldiglycol, Ethylenglykoldibutylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon genannt.

Gegebenenfalls, zum Beispiel für den Fall dass die Komponente (C) zur  
25 Anionenbildung befähigte Gruppen enthält, kann vor Überführung in die wässrige Phase eine Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen durchgeführt werden um die Löslichkeit des Polymers in Wasser zu erhöhen. Ein solcher gegebenenfalls notwendiger Neutralisationsschritt kann entweder vor oder nach Zugabe der Komponente (F) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Neutralisation nach  
30 der Zugabe der Komponente (F).

Für die gegebenenfalls notwendige Neutralisation der anionischen Gruppen können tertiäre Amine eingesetzt werden, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin und dergleichen. Die Neutralisation kann

aber auch mit anderen bekannten organischen und anorganischen Basen wie z.B. Natrium- und Kaliumhydroxid und Ammoniak durchgeführt werden.

Alternativ kann die Neutralisation auch durch den Einsatz von Aminen, die weitere  
5 mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen tragen durchgeführt werden. In diesem Fall können die Verbindungen in die Kette des Polymers eingebaut werden.

Durch Zugabe von Wasser kann der Feststoffgehalt der nach Überführung in die wässrige Phase erhaltenen Polymerdispersion eingestellt werden. Bevorzugt wird  
10 der Feststoffgehalt auf 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt auf 30 bis 38 Gew.-% eingestellt.

Zur Bestimmung des Feststoffgehaltes wird eine 1g große Probe der zu untersuchenden Substanz auf eine Blechschale mit einem Durchmesser von 6 cm  
15 aufgebracht. Mittels einer aufgebogenen Büroklammer wird das Material verteilt, bei hochviskosen Materialien wird zusätzlich 1ml eines geeigneten leichtsiedenden Lösungsmittels (z.B. Butanol) aufgebracht. Die benutzte Büroklammer verbleibt auf der Blechschale. In einem Umluftofen wird das Material dann bei 130°C für eine Stunde getrocknet. Aus dem resultierenden Gewicht im Verhältnis zur Einwaage  
20 ergibt sich nach Abzug des Leergewichtes der Schale und der Büroklammer dann der Feststoffgehalt des Harzes. Es werden immer Doppelbestimmungen durchgeführt.

### **Der erfindungsgemäße Basislack**

25 Die vorliegende Erfindung betrifft ferner einen pigmentierten wässrigen Basislack, welcher mindestens ein erfindungsgemäßes Polymer enthält.

Unter einem Basislack ist ein in der Automobil-Lackierung und allgemeinen Industrielackierung eingesetzter farbgebender Zwischenbeschichtungsstoff zu  
30 verstehen. Dieser wird im Allgemeinen auf einem mit Füller oder Grundierfüller vorbehandelten Metall- oder Kunststoffuntergrund, mitunter auch direkt auf dem Kunststoffuntergrund aufgebracht. Auch Altlackierungen, welche gegebenenfalls noch vorbehandelt werden müssen (beispielsweise durch Anschleifen), können als Untergründe dienen. Mittlerweile ist es durchaus üblich, mehr als eine

Basislackschicht aufzutragen. Dementsprechend stellt in einem solchen Fall eine erste Basislackschicht den Untergrund für eine zweite dar. Um eine Basislackschicht insbesondere gegen Umwelteinflüsse zu schützen, wird auf dieser mindestens noch eine zusätzliche Klarlackschicht appliziert.

5

Die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile, bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks, aller erfindungsgemäßen Polymere beträgt bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 15 Gew.-% oder sogar 2 bis 12 Gew.-%.

10

Liegt der Gehalt des erfindungsgemäßen Polymers unter 0,5 Gew.-% so ist es gegebenenfalls möglich, dass keine Verbesserung der Haftung mehr erzielt wird. Liegt der Gehalt bei mehr als 30 Gew.-% so können unter Umständen Nachteile auftreten, wie zum Beispiel eine erhöhte Klebrigkeit des getrockneten Basislackfilm.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller erfindungsgemäßen Polymere 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere bevorzugt ebenfalls 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks. Besonders bevorzugt enthält der pigmentierte wässrige Basislack als erfindungsgemäße Polymere ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere.

20

25

30

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller erfindungsgemäßen Polymere 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere bevorzugt ebenfalls 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks. Besonders bevorzugt enthält der pigmentierte wässrige

Basislack als erfindungsgemäße Polymere ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller erfindungsgemäßen Polymere 1,5 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere bevorzugt ebenfalls 1,5 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks. Besonders bevorzugt enthält der pigmentierte wässrige Basislack als erfindungsgemäße Polymere ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere.

In einer ebenfalls ganz besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller erfindungsgemäßen Polymere 2 bis 12 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere bevorzugt ebenfalls 2 bis 12 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks. Besonders bevorzugt enthält der pigmentierte wässrige Basislack als erfindungsgemäße Polymere ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere.

Als Beispiele für in diesem Sinne bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte seien die folgenden besonders bevorzugten Ausführungsformen genannt:

- a) In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reaktionsprodukts wird die Dimerfettsäure aus Linolen-, Linol- und/oder Ölsäure hergestellt und besteht zu mindestens 98 Gew.-% aus dimeren Molekülen, weniger als 1,5 Gew.-% aus trimeren Molekülen und zu weniger als 0,5 Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen Nebenprodukten.

- b) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polymers handelt es sich bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Polyether (I) um Polypropylenglycol oder um Polytetrahydrofuran und er besitzt zudem ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 800 bis 1200 g/mol.
- c) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polymers handelt es sich bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Polyether (II) um Polypropylenglycol oder um Polytetrahydrofuran und er besitzt zudem ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1800 bis 2200 g/mol.
- d) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polymers werden die Komponenten (a) und (b) in einem molaren Verhältnis von 0,9/2,1 bis 1,1/1,9 eingesetzt.
- e) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polymers besitzt dieses eine Säurezahl von < 50 mg KOH/g.
- f) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polymers besitzt dieses ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 5000 bis 50000 g/mol.

Als weiteres Beispiel für in diesem Sinne bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polymere seien jene genannt, welche alle die unter a) bis f) angegebenen Merkmale in Kombination realisieren.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke enthalten farb- und/oder effektgebende Pigmente. Solche Farbpigmente und Effektpigmente sind dem Fachmann bekannt und werden beispielsweise in Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 176 und 451, beschrieben. Der Anteil der Pigmente kann beispielsweise im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks, liegen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Basislacke bevorzugt, die als Bindemittel physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung

härtbare Polymere enthalten. Als Bindemittel wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung gemäß einschlägiger DIN EN ISO 4618 (deutsche Fassung) der nichtflüchtige Anteil eines Beschichtungsmittels ohne Pigmente und Füllstoffe verstanden. Spezielle Bindemittel sind demnach beispielsweise auch lacktypische Additive, das erfindungsgemäße Reaktionsprodukt oder weiter unten beschriebene typische Vernetzungsmittel, auch wenn der Ausdruck im Folgenden hauptsächlich in Bezug auf bestimmte physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Polymere, beispielsweise bestimmte Polyurethanharze, verwendet wird.

Neben dem erfindungsgemäßen Polymer enthalten die erfindungsgemäßen pigmentierten wässrigen Basislacke besonders bevorzugt mindestens ein weiteres Polyurethanharz (Z), das von den erfindungsgemäßen Polymeren verschieden ist, als Bindemittel.

Polyurethanharze enthaltende Lacke können ebenfalls üblicherweise physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „physikalische Härtung“ die Bildung eines Films durch Abgabe von Lösemittel aus Polymerlösungen oder Polymerdispersionen. Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „thermische Härtung“ die durch Wärme initiierte Vernetzung einer Lackschicht, bei der in dem zugrunde liegenden Lack entweder ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel oder aber selbstvernetzende Bindemittel angewandt werden. Das Vernetzungsmittel enthält reaktive funktionelle Gruppen, die zu den in den Bindemitteln vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen komplementär sind. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder autoreaktiven funktionellen Gruppen, d.h. Gruppen, die mit Gruppen derselben Art reagieren, bereits in den Bindemittelmolekülen vorhanden, liegen selbstvernetzende Bindemittel vor. Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen und autoreaktiver funktioneller Gruppen sind aus der

deutschen Patentanmeldung DE 199 30 665 A1, Seite 7, Zeilen 28 bis Seite 9, Zeilen 24 bekannt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), UV-Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen. Die Härtung durch UV-Strahlung wird üblicherweise durch radikalische oder kationische Photoinitiatoren initiiert.

Werden die thermische Härtung und die Härtung mit aktinischem Licht gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“.

In der vorliegenden Erfindung sind sowohl Basislacke bevorzugt, die physikalisch, als auch solche die thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung, also mittels „Dual Cure“, härtbar sind.

Als thermisch härtende Basislacke sind solche bevorzugt, die als Bindemittel ein Polyurethanharz und als Vernetzungsmittel ein Aminoplastharz oder ein blockiertes oder unblockiertes Polyisocyanat, bevorzugt ein Aminoplastharz, enthalten. Unter den Aminoplastharzen sind Melaminharze bevorzugt.

Die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile, bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislackes, aller Vernetzungsmittel, bevorzugt Aminoplastharze und/oder blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanat, insbesondere bevorzugt Melaminharze, beträgt bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 17,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% oder sogar 2,5 bis 10 Gew.-%.

Das bevorzugt enthaltene weitere Polyurethanharz (Z) kann ionisch und/oder nicht ionisch hydrophil stabilisiert sein. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist das Polyurethanharz ionisch hydrophil stabilisiert. Die bevorzugten Polyurethanharze sind linear oder enthalten Verzweigungen. Es kann sich um ein Polyurethanharz handeln, in dessen Gegenwart olefinisch ungesättigte Monomere polymerisiert wurden. Das Polyurethanharz kann dabei neben dem aus

der Polymerisation der olefinisch ungesättigten Monomere hervorgegangenen Polymer vorliegen ohne dass diese kovalent miteinander verbunden sind. Ebenso kann das Polyurethanharz aber auch mit dem aus der Polymerisation der olefinisch ungesättigten Monomere hervorgegangenen Polymer kovalent verbunden sein. Bei  
5 den olefinisch ungesättigten Monomeren handelt es sich bevorzugt um Acrylat- und/oder Methacrylatgruppenhaltige Monomere. Ebenfalls bevorzugt ist, dass die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppenhaltigen Monomere in Kombination mit weiteren olefinisch ungesättigten Verbindungen eingesetzt werden, welche keine Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthalten. Besonders bevorzugt werden als  
10 olefinisch ungesättigte Monomere Acrylat- oder Methacrylatgruppen-haltige Monomere an das Polyurethanharz gebunden, wodurch Polyurethan(meth)acrylate entstehen. Ganz besonders bevorzugt ist das Polyurethanharz ein Polyurethan(meth)acrylat. Das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz ist physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar.  
15 Insbesondere ist es thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Besonders bevorzugt umfasst das Polyurethanharz reaktive funktionelle Gruppen, durch die eine Fremdvernetzung möglich ist.

Geeignete gesättigte oder ungesättigte Polyurethanharze werden beispielsweise  
20 beschrieben in

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A1, Spalte 1, Zeilen 29 bis 49 und Spalte 4, Zeile 23 bis Spalte 11, Zeile 5,
- 25 - der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 4, Zeile 19 bis Seite 13, Zeile 48,
- der europäischen Patentanmeldung EP 0 228 003 A1, Seite 3, Zeile 24 bis Seite 5, Zeile 40,
- 30 - der europäischen Patentanmeldung EP 0 634 431 A1, Seite 3, Zeile 38 bis Seite 8, Zeile 9, oder

- der internationalen Patentanmeldung WO 92/15405, Seite 2, Zeile 35 bis Seite 10, Zeile 32.

Für die Herstellung des Polyurethanharzes werden vorzugsweise die dem Fachmann  
5 bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und/oder cycloaliphatisch-aromatischen Polyisocyanate eingesetzt.

Als Alkohol-Komponente für die Herstellung der Polyurethanharze werden bevorzugt  
10 die dem Fachmann bekannten, gesättigten und ungesättigten höhermolekularen und niedermolekularen Polyole sowie gegebenenfalls auch Monoalkohole in untergeordneten Mengen eingesetzt. Als niedermolekulare Polyole werden insbesondere Diole und in untergeordneten Mengen Triole zur Einführung von Verzweigungen eingesetzt. Beispiele geeigneter höhermolekularer Polyole sind  
15 gesättigte oder olefinisch ungesättigte Polyesterpolyole und/oder Polyetherpolyole. Insbesondere werden als höhermolekulare Polyole Polyesterpolyole, insbesondere solche mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 g/mol.

Zur hydrophilen Stabilisierung beziehungsweise zur Erhöhung der Dispergierbarkeit  
20 in wässrigem Medium kann das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz bestimmte ionische Gruppen und/oder Gruppen, die in ionische Gruppen überführt werden können (potentiell ionische Gruppen), enthalten. Solche Polyurethanharze werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ionisch hydrophil stabilisierte Polyurethanharze bezeichnet. Ebenfalls enthalten sein können nicht ionische  
25 hydrophil modifizierende Gruppen. Bevorzugt sind aber die ionisch hydrophil stabilisierten Polyurethane. Genauer handelt es sich bei den modifizierenden Gruppen entweder um

- funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder  
30 Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen (kationische Modifizierung)

oder

- funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen (anionische Modifizierung)

und/oder

- nicht ionische hydrophile Gruppen (nicht-ionische Modifizierung).

Wie der Fachmann weiß, handelt es sich bei den funktionellen Gruppen zur kationischen Modifizierung um beispielsweise primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen und/oder tertiäre Phosphingruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen und sekundäre Sulfidgruppen (funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in kationische Gruppen überführt werden können). Weiterhin zu nennen sind die aus den vorgenannten funktionellen Gruppen unter Einsatz von dem Fachmann bekannten Neutralisationsmitteln und/oder Quaternisierungsmitteln hergestellte kationische Gruppen wie primäre, sekundäre, tertiäre und/oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen und/oder quaternäre Phosphoniumgruppen, insbesondere quaternäre Ammoniumgruppen und tertiäre Sulfoniumgruppen.

Bei den funktionellen Gruppen zur anionischen Modifizierung handelt es sich bekanntermaßen um beispielsweise Carbonsäure-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen (funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in anionische Gruppen überführt werden können) sowie aus den vorgenannten funktionellen Gruppen unter Einsatz von dem Fachmann bekannten Neutralisationsmittel hergestellte anionische Gruppen wie Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Phosphonatgruppen.

Bei den funktionellen Gruppen zur nicht-ionischen hydrophilen Modifizierung handelt es sich vorzugsweise um Poly(oxyalkylen)-Gruppen, insbesondere Poly(oxyethylen)-Gruppen.

Die ionisch hydrophilen Modifizierungen können durch Monomere, welche die (potentiell) ionischen Gruppen enthalten, in das Polyurethanharz eingeführt werden. Die nicht-ionischen Modifizierungen werden beispielsweise durch den Einbau von Poly(ethylen)oxid-Polymeren als laterale oder endständige Gruppen der Polyurethanmoleküle eingeführt. Die hydrophilen Modifizierungen werden beispielsweise über Verbindungen eingeführt, die mindestens eine gegenüber

Isocyanatgruppen reaktive Gruppe, vorzugsweise mindestens eine Hydroxygruppe, enthalten. Zur Einführung der ionischen Modifizierung können Monomere eingesetzt werden, die neben den modifizierenden Gruppen mindestens eine Hydroxygruppe enthalten. Zur Einführung der nicht-ionischen Modifizierungen werden bevorzugt die dem Fachmann bekannten Polyetherdiole und/oder Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole eingesetzt.

Es kann sich bei dem Polyurethanharz um ein Pfropfpolymer handeln. Insbesondere handelt es sich um ein mittels olefinisch ungesättigten Verbindungen, vorzugsweise olefinisch ungesättigten Monomeren, gepfropftes Polyurethanharz. In diesem Fall ist das Polyurethan also beispielsweise mit Seitengruppen und/oder Seitenketten gepfropft, die auf olefinisch ungesättigten Monomeren basieren. Insbesondere handelt es sich um Seitenketten, die auf Poly(meth)acrylaten basieren. Als Poly(meth)acrylate werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymere beziehungsweise polymere Reste bezeichnet, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen-haltige Monomere umfassen, vorzugsweise aus Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen-haltigen Monomeren bestehen. Unter Seitenketten, die auf Poly(meth)acrylaten basieren, sind Seitenketten zu verstehen, die bei der Pfropfpolymerisation unter Einsatz von (Meth)acrylatgruppen-haltigen Monomeren aufgebaut werden. Dabei werden bei der Pfropfpolymerisation vorzugsweise mehr als 50 mol-%, insbesondere mehr als 75 mol-%, insbesondere 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Pfropfpolymerisation eingesetzten Monomere, an (Meth)acrylatgruppen-haltigen Monomeren eingesetzt.

Die beschriebenen Seitenketten werden bevorzugt nach der Herstellung einer Polyurethanharz-Primärdispersion in das Polymer eingeführt. In diesem Fall kann das in der Primärdispersion vorliegende Polyurethanharz seiten- und/oder endständige olefinisch ungesättigte Gruppen enthalten, über die dann die Pfropfpolymerisation mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen verläuft. Das zu pfropfende Polyurethanharz kann also ein ungesättigtes Polyurethanharz (A) sein. Bei der Pfropfpolymerisation handelt es sich dann um eine radikalische Polymerisation olefinisch ungesättigter Reaktionspartner. Möglich ist beispielsweise auch, dass die zur Pfropfpolymerisation eingesetzten olefinisch ungesättigten Verbindungen mindestens eine Hydroxygruppe enthalten. Dann kann auch zunächst

eine Anbindung der olefinisch ungesättigten Verbindungen über diese Hydroxygruppen durch Reaktion mit freien Isocyanatgruppen des Polyurethanharzes erfolgen. Diese Anbindung findet anstelle oder neben der radikalischen Reaktion der olefinisch ungesättigten Verbindungen mit den gegebenenfalls vorhandenen seiten- und/oder endständigen olefinisch ungesättigten Gruppen des Polyurethanharzes statt. Danach folgt dann wieder die Pfropfpolymerisation über radikalische Polymerisation wie sie weiter oben beschrieben wurde. Erhalten werden jedenfalls mit olefinisch ungesättigten Verbindungen, vorzugsweise olefinisch ungesättigten Monomeren, gepfropfte Polyurethanharze.

Als olefinisch ungesättigte Verbindungen, mit denen das Polyurethanharz bevorzugt gepfropft wird, können praktisch alle radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten und organischen Monomere eingesetzt werden, die dem Fachmann für diese Zwecke zur Verfügung stehen. Beispielfhaft seien einige bevorzugte Monomerklassen genannt:

- Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure oder anderer alpha, beta -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
- (Meth)acrylsäurealkylester und/oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- Ethylenisch ungesättigte Monomere, enthaltend mindestens eine Säuregruppe, insbesondere genau eine Carboxylgruppe, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure,
- Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- Umsetzungsprodukte aus (Meth)acrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- Weitere ethylenisch ungesättigte Monomere wie Olefine (beispielsweise Ethylen), (Meth)acrylsäureamide, vinylaromatische Kohlenwasserstoffe (beispielsweise Styrol), Vinylverbindungen wie Vinylchlorid und/oder Vinylether wie Ethylvinylether.

Bevorzugt werden (Meth)acrylatgruppen-haltige Monomere eingesetzt, sodass das es sich bei den aufgepfropften Seitenketten um Poly(meth)acrylat-basierende Seitenketten handelt.

- 5 Die seiten- und/oder endständigen olefinisch ungesättigten Gruppen in dem Polyurethanharz, über die die Pfropfpolymerisation mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen verlaufen kann, werden bevorzugt über bestimmte Monomere in das Polyurethanharz eingeführt. Diese bestimmten Monomere enthalten neben einer olefinisch ungesättigten Gruppe beispielsweise noch mindestens eine gegenüber  
10 Isocyanatgruppen reaktive Gruppe. Bevorzugt sind Hydroxygruppen sowie primäre und sekundäre Aminogruppen. Insbesondere bevorzugt sind Hydroxygruppen.

Natürlich können die beschriebenen Monomere, durch welche die seiten- und/oder endständigen olefinisch ungesättigten Gruppen in das Polyurethanharz eingeführt  
15 werden können, auch zum Einsatz kommen, ohne dass das Polyurethanharz danach noch zusätzlich mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropft wird. Bevorzugt ist allerdings, dass das Polyurethanharz mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropft ist.

- 20 Die Herstellung des Polyurethanharzes (Z) erfolgt nach den üblichen Methoden der Polymerchemie. Gemeint sind dabei beispielsweise die Polymerisation von Polyisocyanaten und Polyolen zu Polyurethanen und die dann gegebenenfalls folgende Pfropfpolymerisation mit olefinisch ungesättigten Verbindungen. Diese Methoden sind dem Fachmann bekannt und können individuell angepasst werden.  
25 Beispielhafte Herstellungsverfahren und Reaktionsbedingungen sind der europäischen Patentschrift EP 0521 928 B1, Seite 2, Zeile 57 bis Seite 8, Zeile 16 zu entnehmen.

Das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz besitzt vorzugsweise ein zahlenmittleres  
30 Molekulargewicht von 200 bis 30000 g/mol, bevorzugt von 2000 bis 20000 g/mol. Es besitzt zudem beispielsweise eine Hydroxylzahl von 0 bis 250 mg KOH/g, insbesondere aber von 20 bis 150 mg KOH/g. Die Säurezahl des Polyurethanharzes liegt bevorzugt bei 5 bis 200 mg KOH/g, insbesondere bei 10 bis 40 mg KOH/g. Die

Hydroxylzahl wird nach DIN 53240, die Säurezahl gemäß DIN EN ISO 2114 bestimmt.

Unter filmbildendem Festkörper ist der nichtflüchtige Gewichtsanteil des Basislacks ohne Pigmente und gegebenenfalls Füllstoffe zu verstehen. Der filmbildende Festkörper ist folgendermaßen bestimmbar: Eine Probe des pigmentierten wässrigen Basislacks (etwa 1 g) wird mit der 50 bis 100-fachen Menge Tetrahydrofuran versetzt und dann etwa 10 Minuten gerührt. Anschließend werden die unlöslichen Pigmente und gegebenenfalls Füllstoffe abfiltriert, der Rückstand mit wenig THF nachgespült und von dem so erhaltenen Filtrat das THF am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand des Filtrats wird zwei Stunden bei 120°C getrocknet und der dabei resultierende filmbildende Festkörper ausgewogen.

Der Gehalt an filmbildendem Festkörper im erfindungsgemäßen Basislack beträgt vorzugsweise 10,5 – 12,0 Gew.-%

Bevorzugt ist zudem ein Verdicker enthalten. Als Verdicker eignen sich anorganische Verdicker aus der Gruppe der Schichtsilikate. Neben den anorganischen Verdickern können jedoch auch ein oder mehrere organische Verdicker eingesetzt werden. Diese werden vorzugsweise gewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt Viscalex HV30 (Ciba, BASF) und Polyurethanverdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt DSX® 1550 der Firma Cognis. Die eingesetzten Verdicker sind von den eingesetzten Bindemitteln verschieden.

Darüber hinaus kann der pigmentierte wässrige Basislack noch mindestens einen Zusatzstoff enthalten. Beispiele für derartige Zusatzstoffe sind rückstandsfrei oder im Wesentlichen rückstandsfrei thermisch zersetzbare Salze, von Polyurethanharzen verschiedene physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Harze als Bindemittel, weitere Vernetzungsmittel, organische Lösemittel, Reaktivverdünner, transparente Pigmente, Füllstoffe, molekulardispers lösliche Farbstoffe, Nanopartikel, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Entlüftungsmittel, Emulgatoren, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Initiatoren für radikalische Polymerisationen, Haftvermittler, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Sag-Control-

Agents (SCAs), Flammenschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Sikkative, Biozide und Mattierungsmittel.

Geeignete Zusatzstoffe der vorstehend genannten Art sind beispielsweise aus

5

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 14, Zeile 4, bis Seite 17, Zeile 5,

10

- dem deutschen Patent DE 100 43 405 C1, Spalte 5, Absätze [0031] bis [0033],

bekannt. Sie werden in den üblichen und bekannten Mengen eingesetzt.

15

Der Festkörpergehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke kann je nach den Erfordernissen des Einzelfalls variieren. In erster Linie richtet sich der Festkörpergehalt nach der für die Applikation, insbesondere Spritzapplikation, erforderlichen Viskosität, so dass er vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme weniger orientierender Versuche eingestellt werden kann.

20

Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Basislacke bei 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 8 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 12 bis 55 Gew.-%.

25

Unter Festkörpergehalt ist derjenige Gewichtsanteil zu verstehen, der unter festgelegten Bedingungen beim Eindampfen als Rückstand verbleibt. In der vorliegenden Anmeldung wurde der Festkörpergehalt des Beschichtungsstoffs nach DIN EN ISO 3251 bestimmt. Dazu wird der Beschichtungsstoff für 60 Minuten bei 130°C eingedampft.

30

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke kann unter Einsatz der für die Herstellung von Basislacken üblichen und bekannten Mischverfahren und Mischaggregaten erfolgen.

## **Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung**

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem

5

ein pigmentierter wässriger Basislack auf ein Substrat aufgebracht wird,

aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird,

10

auf die so erhaltene Basislacksschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend

die Basislacksschicht zusammen mit der Klarlacksschicht gehärtet wird,

15

welches dadurch gekennzeichnet ist, dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, welcher das erfindungsgemäße Polymer enthält. Alle vorstehend genannten Ausführungen hinsichtlich des erfindungsgemäßen Polymers und des pigmentierten wässrigen Basislacks gelten auch für die erfindungsgemäße Verwendung. Dies gilt insbesondere auch für alle bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Merkmale.

20

Das besagte Verfahren wird bevorzugt zur Herstellung von farbgebenden Mehrschichtlackierungen, effektgebenden Mehrschichtlackierungen und farb- und effektgebenden Mehrschichtlackierungen eingesetzt.

25

Die Applikation des erfindungsgemäß eingesetzten pigmentierten wässrigen Basislacks erfolgt üblicherweise auf mit Füller oder Grundierfüller vorbehandelte Metall- oder Kunststoffsubstrate. Gegebenenfalls kann der besagte Basislack auch direkt auf dem Kunststoffuntergrund aufgebracht werden.

30

Soll ein Metallsubstrat beschichtet werden, so wird dieses vor der Applikation des Füllers oder Grundierfüllers bevorzugt noch mit einer Elektrotauchlackierung beschichtet.

Wird ein Kunststoffsubstrat beschichtet, so wird dieses vor der Applikation des Füllers oder Grundierfüllers bevorzugt noch vorbehandelt. Die hierzu am häufigsten angewendeten Verfahren sind das Beflammen, die Plasmabehandlung und die Corona-Entladung. Bevorzugt wird das Beflammen eingesetzt.

5

Die Applikation des erfindungsgemäß eingesetzten pigmentierten wässrigen Basislacks auf ein Metallsubstrat kann in den im Rahmen der Automobilindustrie üblichen Schichtdicken im Bereich von beispielsweise 5 bis 100 Mikrometer, bevorzugt 5 bis 60 Mikrometer erfolgen. Dabei werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heissgespritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heissgespritzen.

10

Nach der Applikation des pigmentierten wässrigen Basislacks kann dieser nach bekannten Methoden getrocknet werden. Beispielsweise können (1K)-Basislacke bei Raumtemperatur für 1 bis 60 Minuten abgelüftet werden und darauf folgend bevorzugt bei gegebenenfalls leicht erhöhten Temperaturen von 30 bis 80°C getrocknet werden. Unter Ablüften und Trocknung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Abdunsten von organischen Lösemitteln und/oder Wasser zu verstehen, wodurch der Lack trockener, aber noch nicht gehärtet wird. Beziehungsweise noch kein vollständig vernetzter Lackfilm gebildet wird.

20

Dann wird ein handelsüblicher Klarlack nach ebenfalls gängigen Methoden appliziert, wobei die Schichtdicken wiederum in den gängigen Bereichen, beispielsweise 5 bis 100 Mikrometer, liegen.

25

Nach der Applikation des Klarlacks kann dieser bei Raumtemperatur für beispielsweise 1 bis 60 Minuten abgelüftet und gegebenenfalls getrocknet werden. Dann wird der Klarlack zusammen mit dem applizierten pigmentierten Basislack gehärtet. Dabei finden beispielsweise Vernetzungsreaktionen statt, wodurch eine erfindungsgemäße farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierung auf einem Substrat hergestellt wird. Die Härtung erfolgt bevorzugt thermisch bei Temperaturen von 60 bis 200°C. Als thermisch härtende Basislacke sind solche bevorzugt, die als zusätzliches Bindemittel ein Polyurethanharz und als

30

Vernetzungsmittel ein Aminoplastharz oder ein blockiertes oder unblockiertes Polyisocyanat, bevorzugt ein Aminoplastharz, enthalten. Unter den Aminoplastharzen sind Melaminharze bevorzugt.

- 5 Die Beschichtung von Kunststoffsubstraten erfolgt im Grunde genommen analog zu der von Metallsubstraten. Allerdings wird hier im Allgemeinen bei deutlich niedrigeren Temperaturen von 30 bis 90 °C gehärtet. Bevorzugt ist daher der Einsatz von Zweikomponentenklarlacken. Ferner werden bevorzugt Basislacke eingesetzt, welche als Bindemittel ein Polyurethanharz aber keinen Vernetzer enthalten.

10

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können metallische und nichtmetallische Substrate, insbesondere Kunststoffsubstrate, vorzugsweise Automobilkarosserien oder Teile davon lackiert werden.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann ferner zur Doppellackierung in der OEM-Lackierung eingesetzt werden. Darunter ist zu verstehen, dass ein Substrat, welches mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens beschichtet wurde, ein zweites Mal, ebenfalls mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens, lackiert wird.

- 20 Die Erfindung betrifft ferner Mehrschichtlackierungen, welche nach dem oben beschriebenen Verfahren herstellbar sind. Diese Mehrschichtlackierungen sollen im Folgenden als erfindungsgemäße Mehrschichtlackierungen bezeichnet werden.

- Alle vorstehend genannten Ausführungen hinsichtlich des erfindungsgemäßen  
25 Polymers, des pigmentierten wässrigen Basislackes und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten entsprechend auch für die besagte Mehrschichtlackierung. Dies gilt insbesondere auch für alle bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Merkmale.

- 30 Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen um farbgebende Mehrschichtlackierungen, effektgebenden Lackierungen und farb- und effektgebenden Lackierungen.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft das erfindungsgemäße Verfahren, wobei es sich bei dem besagten Substrat aus Stufe (1) um eine Mehrschichtlackierung handelt, welche Fehlstellen besitzt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich demnach zur Ausbesserung von Fehlstellen auf Mehrschichtlackierungen. Als Fehlstellen beziehungsweise Filmfehler werden im Allgemeinen Störungen an und in der Beschichtung, die meist nach ihrer Form oder ihrem Aussehen benannt werden, bezeichnet. Dem Fachmann ist eine Vielzahl von möglichen Arten solcher Filmfehler bekannt. Diese werden  
10 beispielsweise in Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 235, "Filmfehler" beschrieben.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Mehrschichtlackierungen können ebenfalls solche Fehlstellen aufweisen. In einer  
15 bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei dem Substrat aus Stufe (1) daher um eine erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung, welche Fehlstellen aufweist.

Diese Mehrschichtlackierungen werden bevorzugt auf Automobilkarossen oder  
20 Teilen davon mit Hilfe des oben bezeichneten erfindungsgemäßen Verfahrens im Rahmen der Automobilserienlackierung hergestellt. Treten solche Fehlstellen direkt nach erfolgter OEM-Lackierung auf, so werden diese direkt ausgebessert. Man spricht daher auch von OEM-Automobilreparaturlackierung. Sind nur kleine Fehlstellen auszubessern, so wird nicht die ganze Karosse (Doppellackierung),  
25 sondern nur der sogenannte „Spot“ repariert. Dieser Prozess wird „Spot Repair“ genannt. Besonders bevorzugt ist daher der Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Ausbessern von Fehlstellen auf erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen in der OEM-Automobilreparaturlackierung.

30 Dabei kann der in Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Ausbesserung von Fehlstellen eingesetzte wässrige Basislack derselbe sein, wie der, welcher im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Lackierung eingesetzt wird. Der eingesetzte Basislack kann aber

auch Teil eines Mischsystems zur Nachstellung von Farbtönen sein, die häufig im Autoreparaturbereich eingesetzt werden.

Die vorstehend genannten Ausführungen bezüglich des erfindungsgemäßen  
5 Polymers und des wässrigen pigmentierten Basislacks gelten auch für den in Rede  
stehenden Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Ausbessern von  
Fehlstellen auf einer mehrschichtigen Lackierung. Dies gilt insbesondere auch für  
alle genannten bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders  
bevorzugten Merkmale. Es ist weiterhin bevorzugt, dass es sich bei den  
10 auszubessernden, erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen um farbgebende  
Mehrschichtlackierungen, effektgebenden Lackierungen und farb- und  
effektgebenden Lackierungen handelt.

Die oben beschriebenen Fehlstellen auf der erfindungsgemäßen  
15 Mehrschichtlackierung lassen sich mit Hilfe des vorstehend beschriebenen  
erfindungsgemäßen Verfahrens ausbessern. Hierzu kann die auszubessernde  
Oberfläche der Mehrschichtlackierung zunächst angeschliffen werden. Anschließend  
erfolgt die Applikation des pigmentierten wässrigen Basislacks auf die Fehlstelle in  
der Originallackierung durch pneumatische Zerstäubung. Nach der Applikation des  
20 pigmentierten wässrigen Basislacks kann dieser nach bekannten Methoden  
getrocknet werden. Beispielsweise kann der Basislack bei Raumtemperatur für 1 bis  
60 Minuten getrocknet werden und darauf folgend bei gegebenenfalls leicht erhöhten  
Temperaturen von 30 bis 80°C getrocknet werden. Unter Ablüften und Trocknung ist  
im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Abdunsten von organischen Lösemitteln  
25 und/oder Wasser zu verstehen, wodurch der Lack noch nicht vollständig gehärtet  
wird.

Anschließend wird ein handelsüblicher Klarlack nach ebenfalls gängigen Methoden  
appliziert. Nach der Applikation des Klarlacks kann dieser bei Raumtemperatur für  
30 beispielsweise 1 bis 60 Minuten abgelüftet und gegebenenfalls getrocknet werden.  
Dann wird der Klarlack zusammen mit dem applizierten pigmentierten Basislack  
gehärtet.

Beim so genannten Niedrigtemperatureinbrennen erfolgt die Härtung vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 90°C. Hier werden bevorzugt Zweikomponentenklarlacke eingesetzt.

- 5 Beim so genannten Hochtemperatureinbrennen erfolgt die Härtung vorzugsweise bei Temperaturen von 130 bis 150°C. Hier werden sowohl Einkomponenten- als auch Zweikomponentenklarlacke eingesetzt.

- 10 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Polymers in pigmentierten wässrigen Basislacken zur Haftungsverbesserung. Hierunter ist die Haftungsverbesserung gegenüber solchen pigmentierten wässrigen Basislacken zu verstehen, die kein erfindungsgemäßes Polymer enthalten.

15

Das erfindungsgemäße Polymer kann zur Haftungsverbesserung bei der Lackierung von Metall- und Kunststoffsubstraten eingesetzt werden. Ebenso lässt es sich in der Autoreparaturlackierung einsetzen. Unter Autoreparaturlackierung ist sowohl die OEM-Automobilreparaturlackierung als auch die Automobilreparaturlackierung  
20 gemeint, welche beispielsweise in einer Werkstatt stattfindet.

25

Werden die besagten pigmentierten wässrigen Basislacke bei der Lackierung von Metall- und Kunststoffsubstraten eingesetzt, so führt der Einsatz des erfindungsgemäßen Polymers insbesondere zu einer Verbesserung der Haftung  
zwischen der Basislack- und der unmittelbar an diese angrenzende Klarlacksschicht. Das erfindungsgemäße Polymer wird daher bevorzugt zur Haftungsverbesserung zwischen Basislack- und Klarlacksschicht bei der Lackierung von Metall- und Kunststoffsubstraten verwendet.

30

Werden die besagten pigmentierten wässrigen Basislacke bei der Autoreparaturlackierung eingesetzt, so führt der Einsatz des erfindungsgemäßen Polymers insbesondere zu einer Haftungsverbesserung zwischen Basislack und Erstlackierung. Das erfindungsgemäße Polymer wird daher ebenso bevorzugt zur Verbesserung der Haftung zwischen Basislack- und Erstlackierung in der

Autoreparaturlackierung, besonders bevorzugt in der OEM-Automobilreparaturlackierung verwendet.

Ein Haftungsverlust manifestiert sich darin, dass bei Einwirkung von Steinschlägen  
5 bei gealterten (der Witterung ausgesetzten) Reparaturlackierungen Abplatzungen  
auftreten. Bei der Reinigung der Karosserie mittels heute vielerorts üblichen  
Dampfstrahlgeräten kann dann eine solche, durch einen Steinschlag hervorgerufene  
kleine Abplatzung zu einer großflächigen Ablösung des Lackfilmes führen.  
Insbesondere betroffen sind hochchromatische Farben, die einen hohen  
10 Pigmentgehalt in der Basislacksschicht aufweisen.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert.

## Beispiele

### Spezifizierung bestimmter eingesetzter Komponenten und Messmethoden

Dimerfettsäure:

- 5 Die eingesetzte Dimerfettsäure enthält weniger als 1,5 Gew.-% trimere Moleküle, 98 Gew.-% dimere Moleküle und kleiner 0,3 Gew.-% Fettsäure (Monomer). Sie wird auf der Basis von Linolen-, Linol- und Ölsäure hergestellt (Pripol™ 1012-LQ-(GD) (Fa. Croda).
- 10 Bestimmung des zahlenmittleren Molekulargewichts:  
Das zahlenmittlere Molekulargewicht wurde mittels Dampfdruckosmose bestimmt. Gemessen wurde mittels eines Dampfdruckosmometers (Modell 10.00, Fa. Knauer) an Konzentrationsreihen der zu untersuchenden Komponente in Toluol bei 50°C mit Benzophenon als Eichsubstanz zur Bestimmung der experimentellen Eichkonstante
- 15 des eingesetzten Messgeräts (nach E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", Akademie-Verlag, Berlin, S. 47 - 54, 1982, wobei darin Benzil als Eichsubstanz eingesetzt wurde).

### Herstellung des Polyesterpräpolymers PP1

- 20 In einem 4 l Edelstahlreaktor, ausgestattet mit Ankerrührer, Thermometer, Kühler, Thermometer zur Kopfthermaturmessung und Wasserabscheider werden 2 mol PolyTHF1000, 579,3 g dimerisierter Fettsäure (Pripol® 1012, Fa. Uniqema), (1mol) und 51 g Cyclohexan auf 100°C aufgeheizt. Es wird langsam weitergeheizt bis zum Einsetzen der Kondensation. Bei einer maximalen Kopfthermatur von 85°C wird
- 25 dann schrittweise bis auf 220°C weitergeheizt. Der Reaktionsfortschritt wird über die Bestimmung der Säurezahl verfolgt. Nach Erreichen einer Säurezahl von  $\leq 3$  mg KOH/g destilliert man noch vorhandenes Cyclohexan unter Vakuum ab. Man erhält ein zähflüssiges Harz, mit einer Viskosität von 4500 – 5800 mPas (gemessen bei
- 30 Scherrate: 1333 s<sup>-1</sup>)

Das berechnete Molekulargewicht des Polyesterpräpolymers berechnet sich zu 2399 g/mol und weist eine OH-Funktionalität von 2 auf.

Experimentelle Daten:

Mn: 2200 g/mol

Viskosität: 5549 mPas (gemessen bei 23°C mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. Brookfield, Typ CAP 2000+, Spindel 3, Scherrate: 1333 s<sup>-1</sup>)

### **Herstellung des Polyesterpräpolymers PP2**

- 5 Der linearen Polyesterpolyols PP2 wurde analog zu PP1 aus dimerisierter Fettsäure (Pripol ® 1012, Fa. Uniqema), Isophthalsäure (Fa. BP Chemicals) und Hexan-1,6-diol (Fa. BASF SE) hergestellt (Gewichtsverhältnis der Ausgangsstoffe: dimere Fettsäure zu Isophthalsäure zu Hexan-1,6-diol = 54,00 : 30,02 : 15,98) und wies eine Hydroxylzahl von 73 mg KOH / g Festanteil und ein (berechnetes) zahlenmittleres
- 10 Molekulargewicht von 1379 g/mol auf mit einer OH-Funktionalität von 2,0

Experimentelle Daten:

Mn: 1250 g/mol

Viskosität: 632 mPas (gemessen bei 23°C mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. Brookfield, Typ CAP 2000+, Spindel 3, Scherrate: 10000 s<sup>-1</sup>)

15

### **Herstellung des Polyesterpräpolymers PP3**

Analog zu PP1 wird ein lineares Polyesterpräpolymer hergestellt. Hexandiol wird nunmehr molar ausgetauscht gegen eine äquimolare Mischung von Neopentylglykol und Hexandiol. Man erhält ein lineares Polyesterharz mit einem zahlenmittleren

- 20 Molekulargewicht von 1349 g/mol auf mit einer OH-Funktionalität von 2,0

Experimentelle Daten:

Mn: 1320 g/mol

Viskosität: 430 mPas (gemessen bei 23°C mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. Brookfield, Typ CAP 2000+, Spindel 3, Scherrate: 10000 s<sup>-1</sup>)

25

### **Herstellung der Polyurethane PU1 bis PU4**

In einem 4 L-Edelstahlreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer wird die Polyurethandispersion nach einem modifizierten Acetonverfahren synthetisiert.

- 30 Dazu werden die Komponenten A1 – A7 in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen zusammen mit Methylethylketon zusammengegeben und bei 80 – 82°C unter Rühren zur Reaktion gebracht.

Man kontrolliert die Reaktion durch Titration des Isocyanatgehaltes mit Dibutylamin nach DIN EN ISO 3251. Ist der Gehalt an Isocyanat konstant und hat einen

Isocyanatgehalt von 0,8 – 1,2% bezogen auf die vorliegende Lösung erreicht, wird ein auf die Menge an gemessenem freien NCO bezogener molarer Überschuss von 115% an Trimethylolpropan zugesetzt ( $n[\text{NCO-Präpolymer}]/n[\text{Trimethylolpropan}]=1,15$ ).

- 5 Die Synthese wird fortgesetzt bis der NCO Gehalt einen Wert von weniger als 0,3% bezogen auf die Lösung erreicht hat. Die Viskosität beträgt dann 1200 - 1400 m.Pas (in 1:1 Mischung mit N-Ethyl-2-pyrrolidon, Platte/Kegel, CAP 03, 5000/s, 23°C). Mit einem Überschuss an Butanol lässt man dann für 3 Stunden das verbliebene Isocyanat bei 80 - 82°C abreagieren.
- 10 Zur Neutralisation wird dann ein Gemisch aus Diethanolamin und Wasser zugegeben, so dass die Carboxylfunktionen zu ca 65 – 70% neutralisiert sind. Nach weiteren 30 Minuten wird VE-Wasser zugesetzt um einen Feststoffgehalt (ohne Methylethylketon) von ca 28-30% zu erreichen. Im Vakuum wird dann das Methylethylketon abdestilliert, das Harz wird dann auf einen Feststoffgehalt gemäß
- 15 Tabelle 2 eingestellt. PU1 wird im Anschluss mit 18 Gew.-% Pluriol P900 als Colösemittel versetzt.

**Tabelle 1: Komponenten für die Herstellung der Polyurethane**

	Gewichtsteile			
Komponente	PU1	PU2	PU3	PU4
(A1) Dimethylolpropionsäure	108,9	109,5	113,1	109,0
(A2) Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat	587,7	747,4		607,0
(A3) Isophorondiisocyanat			534,8	
(A4) Neopentylglykol	22,6	79,5	36,7	35,3
(A5) PolyTHF 2000		1423,9	873,3	841,2
(A6) PP1			822,3	841,2
(A7) PP2	1218,7			
(B1) Trimethylolpropan	56,6	86,0	66,6	64,2
(B2) Diethanolamin	54,8	53,66	53,3	51,37

Dabei handelt es sich bei den Beispielen PU3 und PU4 um Dispersionen von erfindungsgemäßen Polymeren und bei den Beispielen PU1 und PU2 um Vergleichsbeispiele.

- 5 In Tabelle 2 sind Parameter der einzelnen Dispersionen angegeben.

**Tabelle 2: Parameter der Polyurethane**

	<b>Gewichtsteile</b>			
<b>Komponente</b>	<b>PU1</b>	<b>PU2</b>	<b>PU3</b> <b>(erfindungsg.)</b>	<b>PU4</b> <b>(erfindungsg.)</b>
Mn / g/mol	35703	29791	38131	37437
Säurezahl	24,6	18,8	19,4	18,6
Feststoffgehalt / %	30,0	30,5	34,4	34,7

#### 10 **Herstellung der Polyurethans PU5**

Analog zu Herstellung der Polyurethane PU1 bis PU4 werden zur Herstellung des Polyurethans PU5 1227 g des Polyesters PP3, 106,80 g Dimetholpropionsäure, 17,51 g Neopentylglykol, 539 g Tetramethylxylylendiisocyanat bei einem Feststoffgehalt von 60% in Methylethylketon zur Reaktion gebracht. Nach Erreichen  
 15 eines NCO-Gehaltes von 1,0 -1,25% werden 90 g Trimethylolpropan zugesetzt. Sobald eine Viskosität von 300 - 380 mPa.s (verdünnt mit N-Ethylpyrrolidon im Verhältnis 10:6 ) gemessen mit einem Platte Kegel Viskosimeter Brookfield CAP 03 bei 10000/s erreicht ist, wird mit einem Überschuß Butylglykol eventuell vorhandenes Isocyanat abreagiert.

20 Danach wird das Methylethylketon vollständig abdestilliert. Es wird Dimethylethanolamin bis zu einem Neutralisationsgrad von 85% zugesetzt. Mit weiterem Butylglykol wird dann auf einen Feststoffgehalt von 60% eingestellt.

#### **Herstellung des Mischlacks**

25 Zur Herstellung des Mischlacks werden zunächst die Komponenten A1 und A2 gemäß Tabelle 3 zusammengegeben und vermischt. Nach Erhalt einer homogenen Mischung werden in der angegebenen Reihenfolge die Komponenten B1 bis B4 unter Rühren zugegeben.

**Tabelle 3: Komponenten für die Herstellung des Mischlacks**

Komponente	Gewichtsteile
(A1) Wasser	300
(A2) Schichtsilikat (Laponite RD)	10
(B1) Polyurethan-Bindemittelzusammensetzung (25 % Festkörper, 5% Pluriol P900, 70 % Wasser)	228
(B2) Acrylatverdicker	1
(B3) Dimethylethanolamin	2
(B4) Wasser	450

## 5 Herstellung von Wasserbasislacken

Zur Herstellung der Wasserbasislacke wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Bestandteile zusammengegeben und in einer Laborperlmühle bis zu einer Kornfeinheit nach Hegmann von < 5 Mikrometer gemahlen.

- 10 Im Anschluss wurden die jeweiligen Wasserbasislacke mit je 140 Gewichtsteilen des Mischlacks versetzt.

**Tabelle 4: Komponenten für die Herstellung der Wasserbasislacke**

<b>Komponente</b>	<b>Gewichtsteile</b>			
	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3 (erfindungsgg.)</b>	<b>E4 (erfindungsgg.)</b>
PU5	10	10	10	10
PU1	47			
PU2		46,2		
PU3			41,0	
PU4				40,6
VE-Wasser	13,9	14,6	19,8	20,3
Polyurethanverdicker	0,14	0,14	0,14	0,14
Heliogen Grün L9361	25	25	25	25
Benetzungsmittel auf Basis eines ungesättigten Diols	4	4	4	4

### **Herstellung von Mehrschichtlackierungen und anwendungstechnische Untersuchung der Mehrschichtlackierungen**

- 5 Die erhaltenen Basislacke E1 bis E4 werden jeweils mit einer Schichtdicke von 10 – 12 µm auf eine KTL (Cathoguard 500 schwarz, Fa. BASF Coatings GmbH) beschichtete Tafel mit 2,5 Spritzgängen aufgebracht; dabei wird nach jedem Spritzgang gewartet bis der Basislack matt aufgetrocknet. Anschließend wird ein handelsüblicher Klarlack der Marke Glasurit aufgebracht, danach wird für  
10 weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet und dann für 30 Minuten bei 60°C im Umluftofen getrocknet.

Die Tafeln werden dann für 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert, danach werden sie für 5 Tage bei 80°C im Ofen gelagert.

15

Die lackierten Bleche werden mittels eines Ritzstichels (z.B. Erichsen Modell 463), bestückt mit einer 0,5 mm Klinge auf einer Länge von 50 – 60 mm 2 mal in einem Winkel von 90° kreuzweise zueinander bis auf das Blech eingeritzt. Die Bleche werden dann so eingespannt, dass das eingeritzte Kreuz mittig unter einer  
20 kreisförmigen Aussparung mit einem Durchmesser von 40 mm platziert ist.

Bei einer Wassertemperatur von  $50 \pm 5^\circ$  und einem Druck von 120 bar sowie einem Abstand von  $100 \pm 3\text{mm}$  wird der Wasserstrahl innerhalb von 30 sec 30 mal über die Aussparung geschwungen. Anschließend wird der relative Anteil der Abplatzung beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

5

	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b> <b>(erfindungsg.)</b>	<b>E4</b> <b>(erfindungsg.)</b>
Ablösung in %	>95	80	20	<5

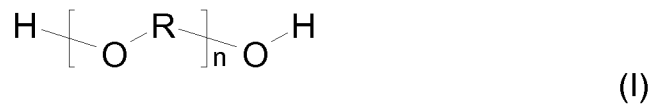
## Patentansprüche

1. Polymer, herstellbar durch Umsetzung von

(A) mindestens einem Polymer, herstellbar durch Umsetzung von

5 (a) Dimerfettsäuren mit

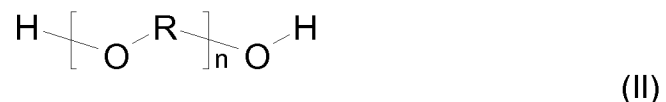
(b) mindestens einem Polyether der allgemeinen Strukturformel (I)



10 wobei es sich bei R um einen C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylrest handelt und n entsprechend so gewählt ist, dass der besagte Polyether ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 450 bis 2200 g/mol besitzt, die Komponenten (a) und (b) in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,3/1,7 eingesetzt werden und das resultierende Polymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 bis

15 5000 g/mol und eine Säurezahl < 10 mg KOH/g besitzt,

(B) mindestens einem Polyether der allgemeinen Strukturformel (II)



20 wobei es sich bei R um einen C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylrest handelt und n entsprechend so gewählt ist, dass der besagte Polyether ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 250 bis 3000 g/mol besitzt,

(C) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer zur Anionenbildung befähigten funktionellen Gruppe und/oder mindestens einer anionischen Gruppe,

25 und mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, mit Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wobei die Verbindung von (A) und (B) verschieden ist,

(D) mindestens einem Polyisocyanat, und

(E) gegebenenfalls mindestens einem Mono- oder Diol, das von (A), (B) und (C)

30 verschieden ist,

(F) mindestens einer Verbindung mit mehr als zwei mit Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen, wobei die Verbindung von (A), (B) und (C) verschieden ist,

und gegebenenfalls Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen der Komponente (C).

2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Dimerfettsäuren zu mindestens 90 Gew.-% aus dimeren Molekülen, weniger als 5 Gew.-% aus trimeren Molekülen und zu weniger als 5 Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen Nebenprodukten bestehen.

3. Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem besagten Polyether der allgemeinen Strukturformel (I) um Polypropylenglycol oder um Polytetrahydrofuran handelt und dieser zudem ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 800 bis 1200 g/mol besitzt.

4. Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem besagten Polyether der allgemeinen Strukturformel (II) um Polypropylenglycol oder um Polytetrahydrofuran handelt und dieser zudem ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1800 bis 2200 g/mol besitzt.

5. Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a) und (b) in einem molaren Verhältnis von 0,9/2,1 bis 1,1/1,9 eingesetzt werden.

6. Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dieses ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 5000 bis 50000 g/mol besitzt.

7. Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dieser eine Säurezahl von < 50 mg KOH/g besitzt.

8. Pigmentierter wässriger Basislack, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens ein Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

9. Pigmentierter wässriger Basislack gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile, bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks, aller erfindungsgemäßen Polymere 0,1 bis 30 Gew.-% beträgt.

5

10. Pigmentierter wässriger Basislack nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass er als weiteres Bindemittel mindestens ein weiteres Polyurethanharz enthält, das von den erfindungsgemäßen Polymeren verschieden ist.

10

11. Verwendung eines Polymers gemäß Anspruch 1 in pigmentierten wässrigen Basislacken zur Haftungsverbesserung.

12. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem

15

(1) ein pigmentierter wässriger Basislack auf ein Substrat aufgebracht wird,

(2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird,

20

(3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basislackschicht zusammen mit der Klarlackschicht gehärtet wird,

25

dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack gemäß mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10 eingesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem besagten Substrat aus Stufe (1) um eine Mehrschichtlackierung handelt, welche

30

14. Mehrschichtlackierung, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 12.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der besagten Mehrschichtlackierung, welche Fehlstellen besitzt, um eine solche gemäß Anspruch 14 handelt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/050311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08G18/48 C09D175/04	C08G18/66 C08G18/34
	C08G18/75 C08G18/40	C08G18/08 C08G18/42
		C08G18/12
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 90/01041 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 8 February 1990 (1990-02-08) cited in the application examples 1-2 claims 1-14	1-15
A	DE 199 48 004 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 12 July 2001 (2001-07-12) cited in the application example 1 claims 1-15	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  4 March 2015		Date of mailing of the international search report  13/03/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Pouilley, Delphine

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/050311

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9001041	A1	08-02-1990	AT 111925 T 15-10-1994
		AU 626156 B2 23-07-1992	
		AU 4041989 A 19-02-1990	
		CA 1339966 C 21-07-1998	
		DE 3825278 A1 01-02-1990	
		EP 0355433 A2 28-02-1990	
		EP 0397806 A1 22-11-1990	
		ES 2064489 T3 01-02-1995	
		US 5370910 A 06-12-1994	
		US 5512322 A 30-04-1996	
		WO 9001041 A1 08-02-1990	
		ZA 8904823 A 27-06-1990	
-----			
DE 19948004	A1	12-07-2001	AT 321800 T 15-04-2006
		AU 7914900 A 10-05-2001	
		BR 0014603 A 11-06-2002	
		CA 2388518 A1 12-04-2001	
		DE 19948004 A1 12-07-2001	
		EP 1218434 A1 03-07-2002	
		ES 2261246 T3 16-11-2006	
		JP 5294524 B2 18-09-2013	
		JP 2003511498 A 25-03-2003	
		MX PA02003475 A 20-08-2002	
		US 6632915 B1 14-10-2003	
		WO 0125307 A1 12-04-2001	
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/050311

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/48	C08G18/66
	C09D175/04	C08G18/34
		C08G18/75
		C08G18/40
		C08G18/08
		C08G18/42
ADD.		C08G18/12
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08G C09D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 90/01041 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 8. Februar 1990 (1990-02-08) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-2 Ansprüche 1-14	1-15
A	DE 199 48 004 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 12. Juli 2001 (2001-07-12) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 Ansprüche 1-15	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. März 2015		13/03/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Pouilley, Delphine

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/050311

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9001041	A1	08-02-1990	AT 111925 T 15-10-1994
		AU 626156 B2 23-07-1992	
		AU 4041989 A 19-02-1990	
		CA 1339966 C 21-07-1998	
		DE 3825278 A1 01-02-1990	
		EP 0355433 A2 28-02-1990	
		EP 0397806 A1 22-11-1990	
		ES 2064489 T3 01-02-1995	
		US 5370910 A 06-12-1994	
		US 5512322 A 30-04-1996	
		WO 9001041 A1 08-02-1990	
		ZA 8904823 A 27-06-1990	
-----			
DE 19948004	A1	12-07-2001	AT 321800 T 15-04-2006
		AU 7914900 A 10-05-2001	
		BR 0014603 A 11-06-2002	
		CA 2388518 A1 12-04-2001	
		DE 19948004 A1 12-07-2001	
		EP 1218434 A1 03-07-2002	
		ES 2261246 T3 16-11-2006	
		JP 5294524 B2 18-09-2013	
		JP 2003511498 A 25-03-2003	
		MX PA02003475 A 20-08-2002	
		US 6632915 B1 14-10-2003	
		WO 0125307 A1 12-04-2001	
-----			