



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 705 T2 2005.09.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 095 083 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 705.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/13869**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 930 437.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/067314**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.06.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **29.12.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.05.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **29.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.09.2005**

(51) Int Cl.7: **C08G 18/62**

**C09D 125/14, C09D 133/06, C09D 143/04,  
C08K 5/00**

(30) Unionspriorität:

**103852            24.06.1998        US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**LIN, Jin, Madison Height, US; NORDSTROM,  
David, John, Huntington Woods, US**

(54) Bezeichnung: **ÜBERZÜGE AUF DER BASIS VON HYDROXYLGRUPPEN-HALTIGEM ACRYLOSILANPOLYMEREN ZUR VERBESSERUNG DER KRATZFESTIGKEIT UND DER BESTÄNDIGKEIT GEGEN KORROSION DURCH SÄUREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

#### 1. GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf Beschichtungszusammensetzungen, insbesondere auf eine Zusammensetzung für einen klaren Überzug, welcher als eine Klarbeschichtung über einer Farbbeschichtung oder über einer Grundbeschichtung eines Motorfahrzeugs verwendet wird und welcher eine verbesserte Kratzfestigkeit und eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Korrosion durch Säuren aufweist.

#### 2. BESCHREIBUNG DES STANDES DER TECHNIK

**[0002]** Saurer Regen und andere Luftverschmutzungen haben Probleme im Zusammenhang mit Wasserflecken und mit der Korrosion durch Säuren der Oberflächenausführungen hervorgerufen, welche auf Automobilen und auf Lastwagen verwendet werden. Die gewählte Oberflächenausführung, welche gegenwärtig auf der Außenfläche der Automobile und der Lastwagen verwendet wird, ist eine Klar-/Farbbeschichtungsausführung, bei welcher die klare Beschichtung bzw. Klarbeschichtung über eine farbige Beschichtung bzw. Farbbeschichtung oder aber über eine Grundbeschichtung aufgetragen wird, welche pigmentiert ist, um einen Schutz für die Farbbeschichtung zu liefern und um das Erscheinungsbild der allgemeinen Oberflächenbeschaffenheit insgesamt zu verbessern, etwa den Oberflächenglanz und die Unterscheidungsfähigkeit des Aussehens bzw. das Image. Ein anderes Problem ist die Kratzfestigkeit der Klarbeschichtung. Ein Verkratzen der Oberflächenfertigung kann durch mechanische Waschvorgänge verursacht werden, wie diese in einer typischen kommerziellen Autowaschanlage verwendet werden, oder durch ein anderes mechanisches Kratzen auf der Oberfläche.

**[0003]** Eine gewisse Anzahl von Klarbeschichtungen, welche Acrylsilanpolymere enthalten, sind als Klarbeschichtungen verwendet worden, so wie dies gezeigt wird in dem U.S. Patent 5066698 von Hazan et al, ausgestellt am 19. November 1991, in dem U.S. Patent 5532027 von Nordstrom et al, ausgestellt am 2. Juli, 1996 und in dem U.S. Patent 5684084 von Lewin, ausgestellt am 4. November 1997. Es weist jedoch keine der in den obigen Patenten gezeigten Zusammensetzungen die notwendige Kombination von Eigenschaften auf, einschließlich der Kosten, welche in dem Automobilbereich für eine OEM (Original Equipment Manufacturing = Originalausrüstungsfertigung) Klarbeschichtungszusammensetzung wünschenswert ist.

**[0004]** Es besteht ein Bedarf an OEM Klarbeschichtungszusammensetzungen, die Oberflächenfertigungen ergeben werden, welche beständig gegenüber Korrosion durch Säuren und gegenüber Wasserspritzflecken sind, so wie sie durch sauren Regen verursacht werden, und welche gegenüber dem Kratzen resistent sind.

### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0005]** Eine Zusammensetzung für eine Beschichtung, welche 40-70 Gew.-% eines einen Film bildenden Bindemittels und 30-60 Gew.-% eines flüchtigen, flüssigen Trägers für das Bindemittel enthält; wobei das Bindemittel enthält:

- a) 50-90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, eines Acrylsilanpolymers von polymerisierten Monomeren aus den nachfolgenden drei Gruppen: ein Alkylmethacrylat, ein Alkylacrylat, von denen ein jedes 1-12 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe aufweist, ein cycloaliphatisches Alkylmethacrylat, ein cycloaliphatisches Alkylacrylat, Styrol oder irgendeine Mischung dieser Monomere; Hydroxylgruppen enthaltende Monomere aus der nachfolgenden Gruppe: Hydroxyalkylmethacrylat, Hydroxyalkylacrylat, von denen ein jedes 1-4 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe aufweist, oder irgendwelche Mischungen dieser Monomere; und ein monoethylenisch ungesättigtes Silanmonomer; wobei das Polymer ein gewichtsmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht von 1.000 – 15.000 aufweist, welches durch Gelpermeationschromatographie bestimmt wird;
- b) 10-50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, eines organischen Polyisocyanats; und wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen des organischen Polyisocyanats zu den Hydroxygruppen des Acrylsilanpolymers bei 0,4:1 bis 1,3:1 liegt.

### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0006]** Die Zusammensetzung für einen Überzug bzw. eine Beschichtung gemäß der Erfindung wird im Allgemeinen als eine Zusammensetzung für einen klaren Überzug verwendet, welche über eine Grundbeschichtung aufgetragen wird, welche aus einer pigmentierten Beschichtungszusammensetzung besteht. Klar-/Farb-

beschichtungen von Oberflächen werden in herkömmlicher Weise auf der Außenfläche von Automobilen und Lastwagen verwendet. Die Beschichtungszusammensetzung gemäß dieser Erfindung bildet eine klare Oberfläche und sie weist eine verbesserte Kratzfestigkeit, eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Korrosion durch Säuren und eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Schmutzflecken durch Wasser auf.

**[0007]** Für eine typische Karosserie eines Automobils oder eines Lastwagens wird Stahlblech verwendet oder es kann ein Kunststoff oder ein Verbundmaterial verwendet werden. Wenn Stahl verwendet wird, dann wird dieser zuerst im Hinblick auf seine Rostfestigkeit mit einer anorganischen Verbindung behandelt, wie etwa mit Zink- oder Eisenphosphat, und dann wird eine Beschichtung (Primer) zur Grundierung durch Elektroabscheidung aufgetragen. Typischerweise bestehen diese Grundierungen zur Elektroabscheidung aus mit Epoxid veränderten Harzen, welche mit einem Polyisocyanat vernetzt sind und welche durch ein Verfahren zur kathodischen Elektroabscheidung aufgetragen werden. Wahlweise kann ein Primer über die durch Elektroabscheidung erzeugte Beschichtung aufgetragen werden, gewöhnlich durch Aufsprühen, um auf diese Weise ein besseres Aussehen und/oder eine verbesserte Haftung der Grundbeschichtung an dem Primer zu gewährleisten. Eine pigmentierte Grundbeschichtung oder eine Farbbeschichtung wird alsdann aufgetragen. Eine typische Farbbeschichtung enthält ein Pigment, welches sich zusammensetzt aus metallischen Flockenpigmenten, etwa einem Aluminiumflockenpigment oder einem Perlflockenpigment, aus einem einen Film bildenden Bindemittel, welches ein Polyurethan, ein Acrylurethan, ein Acrylpolymer oder ein Silanpolymer sein kann, und es enthält ein Vernetzungsmittel, etwa ein Aminoplast, typischerweise ein alkyliertes Melaminformaldehyd Vernetzungsmittel oder ein Polyisocyanat. Die Grundbeschichtung kann auf der Basis von Lösungsmittel oder von Wasser sein und sie kann in der Form einer Dispersion oder einer Lösung vorliegen.

**[0008]** Eine Klarbeschichtung oder eine Deckbeschichtung wird dann über die Farbbeschichtung oder über die Grundbeschichtung aufgetragen, bevor die Grundbeschichtung vollständig ausgehärtet ist, und die Grundbeschichtung und die Klarbeschichtung werden dann vollständig ausgehärtet, indem sie gewöhnlich bei 100°C bis 150°C während einer Zeitdauer von 15 bis 45 Minuten gebacken werden. Die Grundbeschichtung und die Klarbeschichtung haben vorzugsweise jeweils eine trockene Beschichtungsdicke in dem Bereich von 2,5 bis 75 µm bzw. von 25 bis 100 µm.

**[0009]** Die klare Beschichtungszusammensetzung dieser Erfindung enthält 40 bis 70 Gew.-% eines einen Film bildenden Bindemittels und 30 bis 60 Gew.-% eines flüchtigen, organischen, flüssigen Trägers, welcher gewöhnlich ein Lösungsmittel für das Bindemittel ist und bei 35°C und darüber in den flüchtigen Zustand übergeht. Die klare Beschichtung kann auch in der Form einer Dispersion vorliegen. Das einen Film bildende Bindemittel der klaren Beschichtungszusammensetzung enthält 50 bis 90 Gew.-% eines Acrylsilanpolymers mit reaktiven Silan- und Hydroxylgruppen und 10 bis 50 Gew.-% eines organischen Polyisocyanat Vernetzungsmittels.

**[0010]** Das Acrylsilanpolymer umfasst polymerisierte ein Nichtsilan enthaltende Monomere aus Alkylmethacrylaten, einem Alkylacrylat, wobei ein jedes 1 bis 12 Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen aufweist, einem cycloaliphatischen Alkylmethacrylat, einem cycloaliphatischen Alkylacrylat, Styrol oder aus Mischungen von irgendwelchen der obigen Monomere. Das Polymer enthält polymerisierte Hydroxygruppen enthaltende Monomere, wie etwa ein Hydroxyalkylmethacrylat, ein Hydroxyalkylacrylat, wobei ein jedes 1 bis 4 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe aufweist, oder eine Mischung aus diesen Monomeren und es enthält polymerisierte, monoethylenisch ungesättigte Silanmonomere. Das Acrylsilanpolymer weist ein gewichtsmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht von 1.000 bis 15.000 auf.

**[0011]** Alle hier offenbarten Molekulargewichte sind durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt worden.

**[0012]** Bevorzugte Acrylsilanpolymere enthalten 35 bis 75 Gew.-% polymerisiertes Alkylmethacrylat oder Alkylacrylat oder Styrolmonomere oder Mischungen derselben, 20 bis 40 Gew.-% polymerisiertes Hydroxyalkylmethacrylat oder Acrylatmonomeren oder Mischungen derselben und 5 bis 25 Gew.-% des monoethylenisch ungesättigten Silanmonomers.

**[0013]** Ein bevorzugtes Acrylsilanpolymer ist das Polymerisationsprodukt von 35 bis 75 Gew.-% aus ein Nichtsilan enthaltenden Monomeren eines Alkylmethacrylats, eines Alkylacrylats, wobei ein jedes 1 bis 8 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe aufweist, Styrol oder von Mischungen dieser Monomere; 20 bis 40 Gew.-% eines Hydroxyalkylmethacrylats mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe; und 5 bis 25 Gew.-% eines monoethylenisch ungesättigten Silan enthaltenden Monomers.

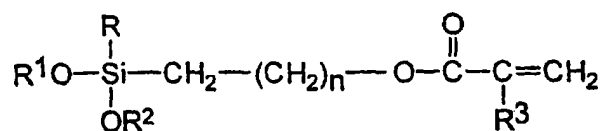
**[0014]** In typischer Weise nützliche ethylenisch ungesättigte ein Nichtsilan enthaltende Monomere sind Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, bei denen die Alkylgruppen 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen, wie etwa Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Octylmethacrylat, Nonylmethacrylat, Laurylmethacrylat; Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, Nonylacrylat und Laurylacrylat. Cycloaliphatische Alkylmethacrylate und Alkylacrylate können auch verwendet werden, wie zum Beispiel Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Trimethylcyclohexylmethacrylat, Trimethyl-cyclohexylacrylat, Isobutylmethacrylat, t-Butylcyclohexylacrylat, t-Butylcyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Isobornylacrylat und dergleichen. Arylacrylat und Arylmethacrylate können auch verwendet werden, zum Beispiel Benzylacrylat und Benzylmethacrylat. Mischungen von zwei oder von mehr der oben erwähnten Monomere sind nützlich bei der Formulierung des Polymers mit den gewünschten Eigenschaften.

**[0015]** Zusätzlich zu den Alkylacrylaten oder den Alkylmethacrylaten können andere ein Nichtsilan enthaltende, polymerisierbare Monomere in Mengen von bis zu 50 Gew.-% des Polymers in einem Silanpolymer verwendet werden mit dem Ziel der Erlangung der gewünschten, physikalischen Eigenschaften, wie etwa Härte, Aussehen und Kratzfestigkeit. Beispielhaft für solche anderen Monomere sind Styrol, Methylstyrol, Acrylamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Styrol kann in dem Bereich von 0 bis 50 Gew.-% verwendet werden.

**[0016]** Hydroxymonomere können in das Silanpolymer mit eingebunden werden, um ein Polymer mit einer Hydroxyzahl von 20 bis 200 zu erzeugen. In typischer Weise nützliche Hydroxymonomere sind Hydroxyalkylmethacrylate und Hydroxyalkylacrylate, wie etwa Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxybutylacrylat.

**[0017]** Typische im Handel erhältliche funktionale Hydroxymonomere können bis zu 1 Gew.-% an Acryl- oder Methacrylsäure enthalten. Während der Polymerisation kann die Säure Nebenreaktionen verursachen, wobei die Silanmonomere mit einbezogen werden, welche die Verteilung des Molekulargewichtes des Acrylpolymer verbreitern, was schädliche Auswirkungen auf den Feststoffgehalt der Farbe und auf die Stabilität der Farbe haben wird und was sogar eine Gelation während der Copolymerherstellung verursachen wird. Vorzugsweise sollte der Säuregehalt dieser Hydroxymonomere auf etwa 0,1 Gew.-% begrenzt sein.

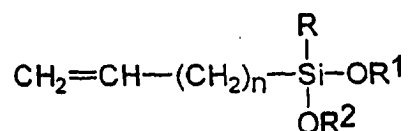
**[0018]** Ein geeignetes ein Silan enthaltendes Monomer, welches sich bei der Bildung eines Acrylsilanpolymers als nützlich erweist, ist ein Silan mit der folgende Strukturformel:



in welcher R entweder aus CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O oder CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O besteht; R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind CH<sub>3</sub> oder CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>; und R<sup>3</sup> ist entweder H, CH<sub>3</sub> oder CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>; und n ist gleich 0 oder eine ganze positive Zahl von 1 bis 10. Vorzugsweise liegt in der Verbindung R als CH<sub>3</sub>O oder CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O vor und vorzugsweise ist n gleich 1.

**[0019]** Typische Beispiele solcher Silane sind die Acrylatalkoxysilane, wie etwa Gammaacryloxypropyltrimethoxysilan und die Methacrylatalkoxysilane, wie etwa Gammamethacryloxypropyltrimethoxysilan oder Gammatrimethoxysilylpropylmethacrylat, und Gammatrimethoxysilylpropylacrylat sowie Gammamethacryloxypropyltris(2-methoxyethoxy)-silan.

**[0020]** Andere geeignete Silanmonomere haben die folgende Strukturformel:



in welcher R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> so aussehen werden wie dies oben beschrieben worden ist und in welcher n eine ganze positive Zahl von 1 bis 10 ist.

**[0021]** Beispiele solcher Silane sind die Vinylalkoxysilane, wie etwa Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan.

**[0022]** Andere nützliche Silan enthaltende Monomere sind Acyloxysilane, einschließlich des Acrylatoxysilans, des Methacrylatoxysilans und des Vinylacetoxysilans, wie etwa dem Vinylmethyldiacetoxysilan, dem Acrylatopropyltriacetoxysilan und dem Methacrylatopropyltriacetoxysilan. Mischungen der oben erwähnten Silan enthaltenden Monomere sind auch geeignet.

**[0023]** Konsistent mit den oben erwähnten Komponenten des Acrylsilanpolymers stellt das, was folgt, ein Beispiel eines Acrylsilanpolymers dar, welches nützlich ist in der Beschichtungszusammensetzung gemäß dieser Erfindung und welches die folgenden Konstituenten enthält: 15-30 Gew.-% Styrol, 30-50 Gew.-% Isobutylmethacrylat, 15-30 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat und 15-30 Gew.-% eines Methacryloxypropyltrimethoxysilans.

**[0024]** Typische Katalysatoren für die Polymerisation, welche im Hinblick auf die Bildung des Acrylsilanpolymers verwendet werden, sind Katalysatoren vom Azotyp, wie etwa Azo-bis-Isobutyronitril, Acetat-katalysatoren, wie etwa t-Butylperacetat, di-t-Butylperoxid, t-Butylperbenzoat und t-Butylperoctoat.

**[0025]** Typische Lösungsmittel, welche verwendet werden können, um die Monomere zu polymerisieren und um die Beschichtungszusammensetzung zu bilden, sind Ketone, wie etwa Methylamylketon, Isobutylketon, Methylethylketon, Lösungsmittel aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie etwa Toluol, Xylol, das aromatische Lösungsmittel Solvesso® 100, Ether, Ester, Alkohole, Acetate und Mischungen aus irgendwelchen der obigen Verbindungen.

**[0026]** Die Beschichtungszusammensetzung kann 1-20 Gew.-% eines Polyesterharzes enthalten, welches ein Produkt der Veresterung einer aliphatischen Dikarbonsäure ist, eines Polyols mit mindestens drei reaktiven Hydroxylgruppen, eines Diols, eines zyklischen Anhydrids und eines zyklischen Alkohols, und sie kann ein gewichtsmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht von 500 bis 4.000 aufweisen. Ein bevorzugtes Polyesterharz ist das Veresterungsprodukt aus Adipinsäure, aus Trimethylolpropan, aus Hexandiol, aus einem Hexahydrophthalsäureanhydrid und aus einem Cyclohexandimethanol.

**[0027]** Die Beschichtungszusammensetzung kann auch 1-20 Gew.-% eines Hydroxyacrylharzes enthalten (ohne eine Silanfunktionalität).

**[0028]** Die Beschichtungszusammensetzung kann auch einen organischen Polyisocyanat Vernetzungstoff enthalten. Irgendwelche von den herkömmlichen aromatischen, aliphatischen, cycloaliphatischen Isocyanaten, von den dreifunktionalen Isocyanaten und von den funktionalen Isocyanataddukten eines Polyols und eines Diisocyanats können verwendet werden. Auf eine typische Weise sich als nützlich herausstellende Diisocyanate sind 1,6-Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4'-Bisphenyldiisocyanat, Toluoldiisocyanat, bis-Cyclohexyldiisocyanat, Tetramethylenxyldiisocyanat, Ethylethyldiisocyanat, 2,3-Dimethylethyldiisocyanat, 1-Methyltrimethyldiisocyanat, 1,3-Cyclopentenyldiisocyanat, 1,4-Cyclohexenyldiisocyanat, 1,3-Phenyldiisocyanat, 1,5-Naphtalenyldiisocyanat, bis-(4-Isocyanatcyclohexyl)-methan und 4,4'-Diisocyanatdiphenylether.

**[0029]** Typische dreifunktionale Isocyanate, welche verwendet werden können, sind Triphenylmethantriisocyanat, 1,3,5-Benzoltriisocyanat und 2,4,6-Toluoltriisocyanat. Trimere der Diisocyanate können auch verwendet werden. Diese Trimere können aus einem Biuret oder Isocyanurat bestehen. Beispiele hiervon werden verkauft unter den Handelsnamen "Desmodur" N3300 oder "Tolonate" HDT. Diese Trimere enthalten auch höhere Oligomere wie Pentamere, Heptamere usw., welche während des Verfahrens zur Herstellung dieser Trimere erzeugt werden.

**[0030]** Ein besonders nützlich Isocyanurat ist das Isocyanurat des Isophorondiisocyanats.

**[0031]** Isocyanataddukte, welche aus einem organischen Polyisocyanat und aus einem Polyol gebildet werden, können verwendet werden. Irgendeines der zuvor erwähnten Polyisocyanate kann mit einem Polyol verwendet werden, um ein Addukt zu bilden. Polyole, etwa Trimethylolalkane, insbesondere Trimethylolpropan oder -ethan können verwendet werden. Ein nützlich Addukt ist das Reaktionsprodukt eines Tetramethylxyldiisocyanats und eines Trimethylolpropans und es wird verkauft unter dem Handelsnamen "Cythane" 3160.

**[0032]** Katalysatoren zur Aushärtung werden allgemein in der Beschichtungszusammensetzung verwendet, dies in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, zum Katalysieren der Vernetzung zwischen den Silananteilen und den Hydroxylanteilen des Acrylsilanpolymers mit den Isocyanatanteilen des Polyisocyanats. Bevorzugt wird eine Mischung aus einem blockierten Sulfonsäurekatalysator und aus

einem Alkyl- oder Arylsäurephosphatkatalysator, wie etwa ein Butylsäurephosphat oder ein Phenylsäurephosphat. Ein typischer blockierter Säurekatalysator ist eine mit einem Amin blockierte Dodecylbenzolsulfonsäure, etwa Aminomethylpropanol. Eine blockierte Toluolsulfonsäure kann ebenfalls verwendet werden.

**[0033]** In einer aus zwei Komponenten bestehenden Beschichtungszusammensetzung, bei welcher die Komponente A das Acrylsilanpolymer enthält, wird ein blockierter Säurekatalysator zu dieser Komponente hinzugefügt und der Säurephosphatkatalysator wird zu der Komponente B hinzugefügt, welche das aus Polyisocyanat bestehende Vernetzungsmittel enthält. Gerade unmittelbar vor der Auftragung werden die Komponenten A und B zusammen gemischt und diese Mischung der Komponenten A und B wird gewöhnlich durch ein Aufsprühen oder durch ein elektrostatisches Aufsprühen aufgetragen.

**[0034]** Andere Katalysatoren können verwendet werden und sie schließen mit ein Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndibromid, Triphenylbor, Tetraisopropyltitanat, Triethanolamintitanatchelat, Dibutylzinndioxid, Dibutylzinndioctoat, Zinnoctoat, Aluminiumtitanat, Aluminiumchelate, Zirkonchelate und andere solche Katalysatoren oder Mischungen derselben, wie sie den Experten auf diesem Gebiet bekannt sind. Tertiäre Amine und Säuren oder Kombinationen derselben sind auch nützlich für das Katalysieren einer Silanbindung. Andere Katalysatoren zum Aushärten von Silan sind in dem U.S. Patent 4923945, Spalte 15 bis Spalte 17, offenbart worden.

**[0035]** Um die Wetterbeständigkeit der klaren Beschichtung zu verbessern, können ultraviolette Lichtstabilisatoren oder eine Kombination ultravioletter Lichtstabilisatoren zu der klaren Beschichtungszusammensetzung in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% hinzugefügt werden, welche Menge auf das Gewicht des Bindemittels bezogen ist. Solche Stabilisatoren erstrecken sich auf ultraviolette Lichtabsorber, Abschirmstoffe, Löschstoffe und Lichtstabilisatoren, welche aus spezifisch gehemmten Aminen bestehen. Auch kann ein Antioxidans in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, auf das Gewicht des Bindemittels bezogen, hinzugefügt werden.

**[0036]** Typische ultraviolette Lichtstabilisatoren, welche nützlich sind, schließen mit ein Benzophenone, Triazole, Triazine, Benzoate, gehemmte Amine und Mischungen derselben. Spezifische Beispiele ultravioletter Stabilisatoren sind in dem U.S. Patent 4591533 offenbart. Für eine gute Haltbarkeit zieht man eine Mischung aus "Tinuvin" 1130 und "Tinuvin" 384" und "Tinuvin" 123 (gehemmte Amine) vor, welche Produkte alle im Handel bei Ciba-Geigy erhältlich sind.

**[0037]** Die klare Beschichtungszusammensetzung kann auch andere herkömmliche Formulierungszusätze enthalten, etwa Zusatzstoffe für die Fließsteuerung, zum Beispiel etwa Resiflow<sup>TM</sup>S (Polybutylacrylat), BYK<sup>TM</sup> 320 und 325 (Polyacrylate mit einem hohen Molekulargewicht); und Zusatzstoffe zur Steuerung der Rheologie, wie etwa hochdisperses Siliziumdioxid.

**[0038]** Herkömmliche Lösungsmittel und Verdünnungsmittel, wie sie oben beschrieben worden sind, werden verwendet, um die oben erwähnten Polymere der klaren Beschichtungszusammensetzung zu dispergieren und/oder zu verdünnen.

**[0039]** Typische Grundbeschichtungen, welche in Kombination mit der klaren Beschichtungszusammensetzung verwendet werden, umfassen als das den Film bildende Bindemittel ein Polyurethan, ein Acrylurethan, ein Silanharz, ein Acrylharz und ein Vernetzungsmittel, etwa ein Polyisocyanat oder ein alkyliertes Melaminharz. Die Grundbeschichtung kann eine Lösung oder eine Dispersion auf der Basis von Wasser oder eines Lösungsmittels sein. Die Grundbeschichtung enthält Pigmente, etwa solche die in herkömmlicher Weise verwendet werden, einschließlich der metallischen Flockenpigmente wie Aluminiumflocken.

**[0040]** Beides, sowohl die Grundbeschichtung als auch die klare Beschichtung, werden durch herkömmliche Techniken aufgetragen, etwa durch Sprühverfahren, durch elektrostatisches Sprühen, durch Tauchlackieren, Streichlackierung und durch Fließbeschichtung.

**[0041]** Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. Alle Teile und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, es sei denn dieselben sind anders gekennzeichnet. Molekulargewichte sind durch GPC (Gelpermeationschromatographie) bestimmt worden, und zwar unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standardmittel.

#### BEISPIEL 1

**[0042]** Eine Acrylsilanpolymerlösung wurde hergestellt über ein Copolymerisieren in Anwesenheit von einer

2/1 Solvesso 100 aromatischen Lösungsmittel/Butanolmischung, von 134 Gew.-teilen Styrol (S), von 134 Gew.-teilen Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), von 134 Gew.-teilen Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MAPTS) und von 268 Gew.-teilen Isobutylmethacrylat (IBMA) in Anwesenheit von 53,6 Gew.-teilen von Vazo® 67<sup>4</sup>. Die resultierende Polymerlösung besaß einen Feststoffgehalt von 67% und eine Viskosität von X-Y auf der Gardner Holdt Skala, gemessen bei 25°C. Die Polymerzusammensetzung bestand aus 20% S/20% HE-MA/20% MAPTS/40% IBMA und sie hatte ein gewichtsmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht von 4.800.

**[0043]** Eine Beschichtungszusammensetzung wurde formuliert, indem man die folgenden Ingredienzien miteinander vermischte:

Teil A	Gewichtsteile
Acrylsilanpolymerlösung (wie oben hergestellt)	80,0
UV Lichtstabilisatoren und aus gehemmten Aminen bestehende Lichtstabilisatoren (HALS) (19,7% Tinuvin® 1130 <sup>1</sup> , 16,7% Tinuvin® 384 <sup>1</sup> , 4,1% Tinuvin® 123 <sup>1</sup> und 14,7% Tinuvin® 079 <sup>1</sup> in einem 44,8% Solvesso 100 aromatischen Lösungsmittel)	4,3
“Resiflow“ S <sup>2</sup> (50% Feststoffgehalt eines Mittels für die Fließsteuerung aus Polybutylacrylat in Solvesso 100 aromatischem Lösungsmittel)	0,2
Dodecylbenzolsulfonsäurelösung (33% Feststoffgehalt in Methanol und blockiert mit Aminomethylpropanol)	1,3
Solvesso 100 aromatisches Lösungsmittel	10,0
Ethyl-3-ethoxypropionat	12,0
<b>Teil B</b>	
Hexamethyldiisocyanattrimerlösung (72% Feststoffgehalt Desmodur ® 3300 <sup>3</sup> in einer 50/35/15 Gewichtsmischung von n-Butanol, Xylol und von einem aromatischen Kohlenwasserstofflösemittel)	24,0
<b>Gesamt</b>	<b>131,8</b>

Quellen der obigen Stoffe der Zusammensetzung sind:

- 1) Produkt von Ciba Specialty Chemical Company
- 2) Produkt von King Industries Inc.
- 3) Produkt von Bayer Corp.
- 4) Produkt von E.I. du Pont de Nemours and Company

**[0044]** Teil A wurde in einen Mischbehälter geladen und vermischt und dann wurde Teil B hinzu gegeben und gemischt, um die Beschichtungszusammensetzung herzustellen, welche aus 76 Gew.-% Acrylsilanpolymer und aus 24 Gew.-% Isocyanat besteht. Die Beschichtungszusammensetzung wurde auf eine Versprühviskosität von 35 Sekunden vermindert, welche auf einer #2 Fischerschale mit dem Lösungsmittel Ethyl-3-ethoxypropionat gemessen wurde.

**[0045]** Mit einer herkömmlichen Grundierung elektrobeschichtete Stahlpaneele wurden mit einer schwarzen, auf Wasser basierenden, mit einem Polyester veränderten, auf Acrylmelamin beruhenden Grundbeschichtung durch Sprühen beschichtet und sie wurden, nachdem man 10 Minuten gewartet hatte, während einer Dauer von 10 Minuten bei 83°C vorgebacken und alsdann wurde die oben hergestellte klare Beschichtungszusammensetzung drauf gesprüht, um einen 50,8 Mikrometer (2 mil) dicken Film zu liefern, wenn die Beschichtung ausgehärtet ist, und dann wurden die Paneele während einer Dauer von 30 Minuten bei 120°C gebacken, um eine Grundbeschichtung/Klarlackbeschichtung herzustellen mit einem Oberflächenglanz von mehr als 80 an einem 20° Glanzmeter und mit einer Härte von 12 Knoop-Einheiten bei einem Messen mit einer Tukon Härtemaschine.

## BEISPIEL 2

**[0046]** Eine Acrylsilanpolymerlösung (B) wurde hergestellt über ein Copolymerisieren von 108 Teilen einer Mischung eines Monomers/Initiators (20 Teile Styrol, 30 Teile Hydroxyethylmethacrylat, 10 Teile Gammamethacryloxypropyltrimethoxysilan, 28 Teile Isobutylmethacrylat, 12 Teile Ethylhexylacrylat, 8 Teile Vazo® 67) in 60 Teilen einer unter Reflux stehenden Mischung eines 2/1 aromatischen 100/n Butanollösungsmittels. Die resultierende Harzlösung besaß einen Feststoffgehalt von 66%, eine Viskosität von X+ auf der Gardner Holdt Skala und ein Molekulargewicht von 5100, welches durch GPC bestimmt wurde.

**[0047]** Es wurde eine Beschichtungszusammensetzung formuliert, indem man die folgenden Ingredienzien miteinander vermischte:

Teil A	Gewichtsteile
Acrylsilanpolymer B	100,0
UV / HALS Lösung (beschrieben in Bsp. 1)	5,4
Resiflow S	0,3
Dodecylbenzolsulfonsäurelösung (beschrieben in Bsp. 1)	1,7
Aromatisches 100 Lösungsmittel	12,5
Ethyl-3-ethoxypropionat	15,0
Teil B	
Desmodur ® 3300 Lösung (72% Feststoffgehalt, beschrieben in Bsp. 1)	37,5
Albright® PA-75 Phenylsäurephosphat	0,6
<b>Gesamt</b>	<b>173,0</b>

**[0048]** Eine Klarbeschichtung wurde hergestellt und über eine schwarze, auf Wasser basierende Grundbeschichtung in derselben Art und Weise gesprüht, wie dies in Beispiel 1 beschrieben worden ist. Die Grundbeschichtung/Klarbeschichtung wurde während einer Dauer von 30 Minuten bei 130°C gebacken.

**[0049]** Die Ergebnisse des Versuches sind in der Tabelle I aufgeführt.

## VERGLEICHENDES BEISPIEL 3

**[0050]** Dieses Beispiel illustriert eine ein Nichtsilan enthaltende aus zwei Komponenten bestehende Urethan-klarbeschichtung mit einer guten Beständigkeit gegenüber einer Korrosion durch Säuren, aber mit einer schwachen Kratzfestigkeit.

**[0051]** Eine funktionale Hydroxylacrylpolymerlösung (C) wurde hergestellt über ein Copolymerisieren von 104 Teilen einer Mischung eines Monomers/Initiators (25 Teile Styrol, 32 Teile Hydroxyethylacrylat, 43 Teile n-Butylmethacrylat, 4 Teile Vazo® 67) in 60 Teilen einer unter Reflux stehenden Mischung eines 9/1 aromatischen 100/n Butylacetatlösungsmittels. Die resultierende Harzlösung besaß einen Feststoffgehalt von 66%, eine Viskosität von Y- auf der Gardner Holdt Skala und ein Molekulargewicht von 5300, welches durch GPC bestimmt wurde.

**[0052]** Es wurde eine Klarbeschichtung hergestellt, indem man 2,6 Teile des Teiles A (unten) mit 1 Teil des Teiles B (unten) miteinander vermischte:

Teil A	Gewichtsteile
Acrylpolymer C (oben beschrieben)	100,0
UV / HALS Lösung (siehe Bsp. 1)	7,2
50% Xylollösung von Resiflow® S	0,4
75% Lösung eines Phenylsäurephosphats in Butanol	0,5
n-Butanol	10,0
Aromatisches 100 Lösungsmittel	20,1
Ethyl-3-ethoxypropionat	13,4
<b>Teil B</b>	
Desmodur ® 3300	39,4
Desmodur ® 4470 Lösung <sup>3</sup>	39,2
Aromatisches 100 Lösungsmittel	2,2
Butylacetat	7,7
Ethyl-3-ethoxypropionat	6,0
Xylol	5,5

**[0053]** Eine Klarbeschichtung wurde über eine schwarze, auf Wasser basierende Grundbeschichtung in derselben Art und Weise gesprüht, wie dies in Beispiel 1 beschrieben worden ist. Die Grundbeschichtung/ Klarbeschichtung wurde während einer Dauer von 30 Minuten bei 130°C gebacken.

**[0054]** Die Ergebnisse des Testens sind in der Tabelle I aufgeführt.

#### VERGLEICHENDES BEISPIEL 4

**[0055]** Dieses Beispiel illustriert eine ein Nichtsilan enthaltende 2K Urethanklarbeschichtung mit einer guten Kratzfestigkeit, aber mit einer schwachen Beständigkeit gegenüber einer Korrosion durch Säuren.

**[0056]** Es wurde eine Klarbeschichtung hergestellt, indem man 2,6 Teile des Teiles A (unten) mit 1 Teil des Teiles B (unten) miteinander vermischte:

Teil A	Gewichtsteile
Acrylpolymer C (beschrieben in Bsp. 3)	100,0
UV / HALS Lösung (beschrieben in Bsp. 1)	7,3
50% Xylollösung von Resiflow® S	0,4
Butylbenzylphthalat	6,0
75% Lösung eines Phenylsäurephosphats in Butanol	0,1
n-Butanol	10,0
Ethyl-3-ethoxypropionat	18,3
<b>Teil B</b>	
Desmodur ® 3300	72,0
n-Butanol	14,0
Xylol	10,0
Aromatisches 100 Lösungsmittel	4,0

**[0057]** Es wurde eine Klarbeschichtung hergestellt und über eine schwarze, auf Wasser basierende Grundbeschichtung in derselben Art und Weise gesprüht, wie dies in Beispiel 1 beschrieben worden ist. Die Grund-

beschichtung/Klarbeschichtung wurde während einer Dauer von 30 Minuten bei 130°C gebacken.

**[0058]** Die Ergebnisse des Testens sind in der Tabelle I aufgeführt.

TABELLE 1:

Klarbeschichtung		Beispiel 1 (20/20)	Beispiel 2 (30/10)	Vergl. Beispiel 3 Gute Beständigkeit gegenüber Korrosion	Vergl. Beispiel 4 gute Kratzfestigkeit
Härte	Tukon	11	12	13	11
Beständigkeit gegenüber einer Korrosion	Bemerkung 1	65°	60°	60°	45°
Kratzfestigkeit	Bemerkung 2	7	5	9	7

Bemerkung 1: Tiefste Temperatur (°C), bei welcher ein Ätzen bei dem Test in einem Gradientenofen stattfindet.

Bemerkung 2: Schaden, erzeugt auf einer Benchtop Car Wash Maschine (Autowaschanlage) (5=gut, 10=schlecht).

## TESTVERFAHREN

### BESTÄNDIGKEIT GEGENÜBER EINER KORROSION

**[0059]** Die Paneele, welche eine ausgehärtete Klarbeschichtung über schwarzen Grundbeschichtungen aufweisen, werden in einem Gradientenofen mit einer Oberflächentemperatur in dem Bereich von 45 bis 85°C angeordnet. Die Paneele werden mit einer 1 pH Säurelösung entlang dem Gradienten besprenkelt (200 Mikroliter). Nach einer Aussetzungsdauer von 30 Minuten werden die Flecken mit entionisiertem Wasser abgewaschen.

### BESTÄNDIGKEIT GEGENÜBER KRATZFESTIGKEIT

**[0060]** Eine Benchtop Car Wash Maschine (Autowaschanlage) wird verwendet, um einen Schaden auf den ausgehärteten Paneelen mit der Klarbeschichtung über der schwarzen Grundbeschichtung anzubringen. Das Verfahren ist in dem General Motors Engineering Standards Specification Test GM 9707P beschrieben.

## Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung, welche 40-70 Gew.-% eines einen Film bildenden Bindemittels und 30-60 Gew.-% eines flüchtigen, flüssigen Trägers als das Bindemittel enthält; wobei das Bindemittel im Wesentlichen besteht aus:

a. 50-90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, eines Acrylsilanpolymers, welches im Wesentlichen aus polymerisierten Monomeren aus einer jeden der nachfolgenden Gruppen besteht:  
monoethylenisch ungesättigtes Silanmonomer;

Monomere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Alkylmethacrylat, aus einem Alkylacrylat, von denen ein jedes 1-12 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe aufweist, aus einem zykoaliphatischen Alkylmethacrylat, aus einem zykoaliphatischen Alkylacrylat, aus Styrol oder aus irgendeiner Mischung dieser Monomere; und

Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Hydroxyalkylmethacrylat, aus einem Hydroxyalkylacrylat, von denen ein jedes 1-4 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe aufweist, oder aus irgendwelchen Mischungen dieser Monomere;

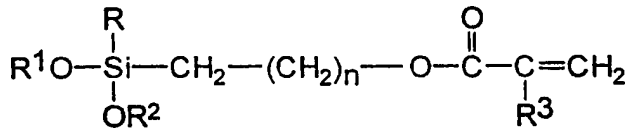
und das Polymer ein gewichtsmäßiges Durchschnittsmolekulargewicht von 1.000-15.000 aufweist, welches durch Gelpermeationschromatographie bestimmt wird;

a'. wahlweise 1-20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, eines hydroxyfunktionellen Acrylhar-

zes ohne eine Silanfunktionalität;

b. 10-50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, eines organischen Polyisocyanats; und wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen des organischen Polyisocyanats zu den Hydroxygruppen des Acrylsilanpolymers bei 0,4:1 bis 1,3:1 liegt.

2. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, in welcher das monoethylenisch ungesättigte Silanmonomer die folgende Strukturformel aufweist:



wobei:

R ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O oder CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O;

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einzeln ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus CH<sub>3</sub> oder CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>; und

R<sup>3</sup> ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus H, CH<sub>3</sub> oder CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> und n gleich Null ist oder eine positive, ganze Zahl von 1 bis 10 darstellt.

3. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 2, in welcher das Silanmonomer ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Gammatrimethoxysilylpropylmethacrylat und aus Gammatrimethoxysilylpropylacrylat.

4. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 2, in welcher das Acrylsilanpolymer im Wesentlichen besteht aus 35-75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Acrylsilanpolymers, von polymerisierten Monomeren, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Alkylacrylaten, aus Alkylmethacrylaten, von denen ein jedes 1-8 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe aufweist, und aus Styrol, aus 20-40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Acrylsilanpolymers, von polymerisierten Monomeren, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyalkylmethacrylaten und aus Hydroxyalkylacrylaten, von denen ein jedes 1-4 Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen aufweist, und aus 5-25 Gew.-% von dem monoethylenisch ungesättigten Silanmonomer.

5. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 4, in welcher das organische Polyisocyanat das Trimer des Hexamethylendiisocyanats oder das Trimer des Isophorondiisocyanats ist.

6. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 5, welche 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, einer Mischung aus Katalysatoren enthält, bestehend aus einem blockierten Sulfonsäurekatalysator und einem Aryl- oder Alkylsäurephosphat.

7. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 6, in welcher der blockierte Säurekatalysator aus einer blockierten Dodecylbenzolsulfonsäure und das Arylsäurephosphat aus einem Phenylsäurephosphat besteht.

8. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 2, welche etwa 1-10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, an ultravioletten Lichtabsorbern enthält.

9. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 2, in welcher das Acrylsilanpolymer im Wesentlichen besteht aus 35-75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Acrylsilanpolymers, von polymerisierten Monomeren, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Alkylacrylaten, aus Alkylmethacrylaten, von denen ein jedes 1-4 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe aufweist, und aus Styrol, aus 20-40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Acrylsilanpolymers, von polymerisierten Monomeren, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyalkylmethacrylaten und aus Hydroxyalkylacrylaten, von denen ein jedes 1-4 Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen aufweist, und aus 5-25 Gew.-% von dem monoethylenisch ungesättigten Silanmonomer und das organische Polyisocyanat aus dem Trimer des Hexamethylendiisocyanats oder aus dem Trimer des Isophorondiisocyanats besteht und die Zusammensetzung des Überzugs 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, von einer Mischung aus Katalysatoren enthält, bestehend aus einem blockierten Sulfonsäurekatalysator und einem Aryl- oder Alkylsäurephosphat.

10. Beschichtungszusammensetzung aus zwei Komponenten, wobei die Zusammensetzung besteht aus

einer Komponente A eines Acrylsilanpolymers, welches im Wesentlichen besteht aus 35-75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Acrylsilanpolymers, von polymerisierten Monomeren, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Alkylacrylaten, aus Alkylmethacrylaten, von denen ein jedes 1-4 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe aufweist, und aus Styrol, aus 20-40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Acrylsilanpolymers, von polymerisierten Monomeren, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyalkylmethacrylaten und aus Hydroxyalkylacrylaten, von denen ein jedes 1-4 Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen aufweist, und aus 5-25 Gew.-% von dem monoethylenisch ungesättigten Silanmonomer, und welches 0,1-2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente A, einer blockierten Dodecylbenzolsulfonsäure enthält und

einer Komponente B, welche aus einem organischen Polyisocyanat des Trimers des Hexamethylendiisocyanats oder des Trimers des Isophorondiisocyanats besteht und welche 0,1-2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente B, eines Arylsäurephosphatkatalysators enthält; wobei die Komponenten A und B kräftig miteinander vermischt werden, um eine Beschichtungszusammensetzung vor der Auftragung zu bilden.

11. Substrat mit einer Grundbeschichtungsschicht aus einer pigmentierten Beschichtungszusammensetzung und mit einer Deckschicht von der Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen