

(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
26. Mai 2017 (26.05.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/085268 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
B05D 7/00 (2006.01) *B05D 3/02* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2016/078160
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
18. November 2016 (18.11.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
EP15195521.8 20. November 2015 (20.11.2015) EP
- (71) **Anmelder:** **COVESTRO DEUTSCHLAND AG**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).
- (72) **Erfinder:** **WEIKARD, Jan**; Tempelhofer Str. 39, 51375
Leverkusen (DE). **HEBESTREIT, Tanja**;
Borromäerinnenstr. 91, 51688 Wipperfürth (DE).
RICHTER, Frank; Heymannstr. 40, 51373 Leverkusen
(DE).
- (74) **Anwalt:** **LEVPAT**; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365
Leverkusen (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, DJ, 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, KW, 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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** MULTI-LAYER COATING STRUCTURE HAVING A THERMALLY LATENT CATALYST

(54) **Bezeichnung :** MEHRSCICHTIGER LACKAUFBAU MIT THERMOLATENTEM KATALYSATOR

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a multi-layer coating structure, comprising the following steps: a) providing a substrate; b) applying at least one base-coat layer, wherein the base-coat layer is substantially free of melamine and derivatives thereof; c) applying at least one clear-coat and/or top-coat layer, comprising at least one polyisocyanate, at least one NCO-reactive compound, and at least one thermally latent catalyst; d) waiting for at least 30 s after step c) such that a film can form; e) curing the multi-layer coating structure while supplying heat. The invention further relates to the multi-layer coating structure that can be obtained from the method according to the invention, to the use of the multi-layer coating structure to coat substrates, and to substrates coated with the multi-layer coating structure.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtige Lackaufbaus, das die folgenden Schritte umfasst: a) Bereitstellen eines Substrats; b) Aufbringen mindestens einer Basislackschicht, wobei die Basislackschicht im Wesentlichen frei von Melamin und seinen Derivaten ist; c) Aufbringen mindestens einer Klar- und/oder Decklackschicht, umfassend mindestens ein Polyisocyanat, mindestens eine NCO-reaktive Verbindung und mindestens einen thermolatenten Katalysator; d) Abwarten für mindestens 30 s nach Schritt c), sodass sich ein Film bilden kann; e) Aushärten des mehrschichtigen Lackaufbaus unter Wärmezufuhr. Weitere Gegenstände der Erfindung sind der aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche mehrschichtige Lackaufbau, die Verwendung des mehrschichtigen Lackaufbaus zur Beschichtung von Substraten sowie mit dem mehrschichtigen Lackaufbau beschichtete Substrate.

WO 2017/085268 A1

Mehrschichtiger Lackaufbau mit thermolatentem Katalysator

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Lackaufbaus z.B. für Automobilkarossen, das bei niedrigen Aushärtungstemperaturen zu mehrschichtigen Lackaufbauten mit einer guten Zwischenschichthaftung führt, dem daraus erhältlichen mehrschichtigen Lackaufbau sowie die Verwendung des mehrschichtigen Lackaufbaus zur Beschichtung von Substraten und mit dem mehrschichtigen Lackaufbau beschichtete Substrate.

Bei der Lackierung hochwertiger Güter wie z.B. Automobilen wird der Lack zumeist in mehreren Schichten aufgebracht. Bei solchen mehrschichtigen Lackaufbauten für Automobilkarossen wird zunächst eine Grundierung aufgebracht, die je nach Substrat die Haftung zwischen dem Substrat und den nachfolgenden Schichten verbessern soll und ferner dazu dient, das Substrat vor Korrosion zu schützen, sofern dieses korrosionsanfällig ist. Des Weiteren sorgt die Grundierung für eine Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit, indem evtl. vorhandene Rauheit und Struktur des Untergrunds überdeckt werden. Auf die Grundierung wird, insbesondere bei Metallsubstraten, oftmals ein Füller aufgebracht, dessen Aufgabe die weitere Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit und die Verbesserung der Steinschlaganfälligkeit ist. Auf den Füller werden üblicherweise eine oder mehrere farb- und/oder effektgebende Schichten aufgebracht, die als Basislack bezeichnet werden. Auf den Basislack wird abschließend in der Regel ein hoch vernetzter Klarlack aufgetragen, der für die gewünschte glänzende Optik sorgt und den Lackaufbau vor Umwelteinflüssen schützt.

Zur Erhöhung der Beständigkeit des Gesamtaufbaus der Lackierung wird der Basislack neben einer physikalischen Trocknung auch chemisch vernetzt. Als kosteneffektiver Vernetzer kommen dabei insbesondere Derivate des Melamins zum Einsatz. Diese müssen jedoch bei Temperaturen deutlich oberhalb von 120 °C gemeinsam mit dem Klarlack gehärtet werden.

Da weitere Einsparungen beim Treibstoffverbrauch den Einsatz von Leichtbaumaterialien im Automobilbau erfordern, wird es jedoch zunehmend wichtig Lacke auch bei niedrigen Temperaturen unter 120 °C, insbesondere unter 100 °C, auszuhärten, um neben reinen Metallsubstraten auch Thermoplasten oder Verbundmaterialien, die bei höheren Temperaturen nicht verformungsstabil sind, gemeinsam lackieren und härten zu können.

Es wurde bereits beschrieben, dass Polyisocyanate aus der Klarlackschicht bei hohen Härtungstemperaturen (140 °C) in den Basislack migrieren und zu dessen Vernetzung beitragen (W. P. Öchsner, R. Nothhelfer-Richter, Endbericht des Forschungsinstituts für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart, DE, „Bestimmung der Haftfestigkeit zwischen Klarlack- und Wasserbasislackschicht und Untersuchung der Wechselwirkungen an der Grenzfläche“, 26.10.2009).

Auch für tiefe Temperaturen ($< 60\text{ °C}$), z.B. bei Autoreparaturlacken, wurde ein solcher Diffusionseffekt beschrieben, der im Vergleich zum industriellen Prozess bei hohen Temperaturen allerdings im gleichen Zeitraum deutlich geringer ausfällt.

5 Bei schnelleren industriellen Härtingsprozessen ist die Diffusion deutlich verringert, so dass keine ausreichende Vernetzung des Basislacks mehr stattfindet, was sich nachteilig auf die Beständigkeit des Gesamtaufbaus der Lackierung auswirkt. Auch die übliche Basislackvernetzung mit Melamin-

10 derivaten führt bei Temperaturen unter 120 °C zu keiner ausreichenden Vernetzung der Basislack-schicht, es sei denn der üblicherweise Polyisocyanatfreie Basislack wird als Zweikomponenten-System mit Polyisocyanat und NCO-reaktiver (Isocyanat-reaktiver) Verbindung eingesetzt und erst bei der Applikation vermischt. Der Einsatz eines Zweikomponenten-Basislacks mit Polyisocyanat und Isocyanat-reaktiver Verbindung ist aber aus Gründen der fehlenden Lagerstabilität und aus Kostengründen nachteilig.

Die WO 2014/009221 und WO 2014/009220 beschreiben Polyisocyanatvernetzer, die eine verbesserte Diffusion in den Basislack aufweisen sollen. Erreicht wird dies durch Einbau hydrophiler

15 Gruppen in die Vernetzer oder Verwendung bestimmter Vernetzer mit niedriger Viskosität. Der dadurch bewirkte verbesserte Diffusionseffekt ist jedoch nicht ausreichend stark, um eine effiziente Vernetzung des Basislacks bei Temperaturen unter 120 °C zu gewährleisten. Nachteilig an den niedermolekularen Vernetzermolekülen ist ferner, dass diese eine niedrige Funktionalität aufweisen und/oder hydrophil modifiziert sind wodurch die damit vernetzten Lackschichten schlechte Witte-

20 rungs- bzw. Chemikalienbeständigkeiten aufweisen.

Bei der Entwicklung von bei niedrigeren Temperaturen aushärtenden mehrschichtigen Systemen aus Basislack und Klar- und/oder Decklack stellt sich also die Herausforderung, ein System zu finden, das eine ausreichende Vernetzung der Basislackschicht bei Einhaltung der für die Aushärtung von bei hohen Temperaturen aushärtenden Systeme üblichen Ofenzeiten von unter 45 Minuten ermöglicht, da aus wirtschaftlichen Gründen eine Verlängerung der üblichen Ofenzeit uner-

25 wünscht ist.

Eine generelle Möglichkeit eine schnelle Vernetzung eines bei niedrigen Temperaturen härtenden Lacksystems zu erreichen besteht darin, die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion durch die Verwendung von Katalysatoren zu erhöhen. Allerdings gehen Verbesserungen der Vernetzungsgeschwindigkeit durch die Verwendung von Katalysatoren leider mit einer inakzeptablen Verschlechterung der Lackoptik einher, da die Vernetzungsreaktion des katalysierten Lacksystems bereits während der Verlaufs- und Filmbildungsphase abläuft. Dies sorgt für eine unregelmäßige Oberfläche der ausgehärteten Lackschicht.

30

Der Ablauf der Vernetzungsreaktion des katalysierten Lacksystems während der Verlaufs- und Filmbildungsphase kann teilweise durch sorgfältiges Anpassen der Katalysatorkonzentration minimiert werden. Üblicherweise werden Organozinnkatalysatoren, wie Dialkylzinnalkoxide und -dialkanoate, insbesondere Dibutylzinn-dilaurat, in Lacksystemen eingesetzt. Organozinnkatalysatoren besitzen allerdings den Nachteil, dass sie ein ungünstiges physiologisches Profil aufweisen und dadurch in Kritik geraten sind. Als alternative Katalysatoren sind daher mittlerweile auch Derivate verschiedener Metalle, wie beispielsweise Bismuth, Zirkonium, Titan oder Zink, im Einsatz, die allerdings im Vergleich zu den Organozinnkatalysatoren häufig geringere Aktivitäten aufweisen und/oder nicht so vielseitig einsetzbar sind.

10 Ausgehend von dem voranstehend erläuterten Stand der Technik bestand eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Lackaufbaus bereitzustellen, das bei niedrigen Aushärtetemperaturen einen ausreichend starken Diffusionseffekt des Klarlackvernetzers in den Basislack ermöglicht, so dass der Basislack auch ohne Zusatz eines Melaminvernetzers bei kurzen Ofenverweilzeiten vernetzt werden kann.

15 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Lackaufbaus gelöst, das folgende Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen eines Substrats,
- b) Aufbringen mindestens einer Basislackschicht, wobei die Basislackschicht im Wesentlichen frei von Melamin und seinen Derivaten ist;
- 20 c) Aufbringen mindestens einer Klar- und/oder Decklackschicht, umfassend mindestens ein Polyisocyanat, mindestens eine NCO-reaktive Verbindung und mindestens einen thermolatenten Katalysator;
- d) Abwarten für mindestens 30 s nach Schritt c), sodass sich ein Film bilden kann;
- e) Aushärten des mehrschichtigen Lackaufbaus unter Wärmezufuhr.

25 Es wurde überraschenderweise gefunden, dass ein derartiges Verfahren eine gute Vernetzung des mehrschichtigen Lackaufbaus auch ohne Zusatz eines Melaminvernetzers in der Basislackschicht bei niedrigen Temperaturen von deutlich unter 120 °C und Ofenverweilzeiten von deutlich unter 45 Minuten ermöglicht. So zeigen die Messungen gemäß der im experimentellen Teil beschriebenen Methoden, dass ein mehrschichtiger Lackaufbau, umfassend eine melaminfreie Basislackschicht und eine Klarlacksystem mit thermolatentem Katalysator nach einer Trocknung von 30 Minuten
30 bei 100 °C den industriell geforderten Vernetzungsgrad erreicht und somit den heutigen Anforderungen an Chemikalienfestigkeit und Kratzfestigkeit genügt.

Ferner zeigen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung eines thermolatenten Katalysators hergestellten mehrschichtigen Lackaufbauten gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten mit Dibutylzinndilaurat katalysierten Systemen eine verbesserte Zwischenschichthaftung. Ohne an wissenschaftliche Theorien gebunden sein zu wollen scheint die verbesserte Zwischenschichthaftung darauf zu beruhen, dass durch die thermolatente Katalyse mehr Zeit zur Diffusion des Polyisocyanats in die Basislackschicht zur Verfügung steht. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit eine gute Vernetzung des mehrschichtigen Lackaufbaus bei niedrigen Temperaturen und kurzen Ofenverweilzeiten und kann vorteilhaft zur Applikation von mehrschichtigen Lackaufbauten auch auf temperaturempfindlichen Substraten, wie Thermoplasten oder Verbundmaterialien, die bei höheren Temperaturen nicht verformungsstabil sind, in einem industriellen Fertigungsprozess eingesetzt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist daher das gemeinsame Lackieren von reinen Metallsubstraten und Thermoplasten oder Verbundmaterialien möglich. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass der Lackierprozess, durch die im Vergleich zu den üblichen Verfahren eingesetzten deutlich niedrigeren Temperaturen, energieeffizient und kostengünstig ist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein mehrschichtiger Lackaufbau, der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist, die Verwendung des mehrschichtigen Lackaufbaus zur Beschichtung von Substraten sowie Substrate, die mit diesem mehrschichtigen Lackaufbau beschichtet sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als mehrschichtige Lackaufbauten solche Lackaufbauten verstanden, die mindestens eine Basislackschicht und mindestens eine Klar- und/oder Decklackschicht umfassen. Basislackschicht, Decklackschicht und Klarlackschicht können in ihrer chemischen Zusammensetzung gleich oder unterschiedlich aufgebaut sein. Bevorzugt sind Basislackschicht, Decklackschicht und Klarlackschicht in ihrer chemischen Zusammensetzung unterschiedlich aufgebaut.

Erfindungsgemäß umfassen sowohl Decklackschicht als auch die Klarlackschicht mindestens eine NCO-reaktive (Isocyanat-reaktive) Verbindung. Unter einer NCO-reaktiven Verbindung wird eine Verbindung verstanden, die mit Polyisocyanaten zu Polyisocyanat-Polyadditionsverbindungen, insbesondere Polyurethanen, reagieren kann. Im Rahmen der Erfindung sind Polyisocyanate Verbindungen mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül.

Als NCO-reaktive Verbindungen können alle dem Fachmann bekannten Verbindungen eingesetzt werden, welche eine mittlere OH- bzw. NH-Funktionalität von mindestens 1,5 aufweisen. Dies können beispielsweise niedermolekulare Diole (z.B. 1,2-Ethandiol, 1,3- bzw. 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol), Triole (z.B. Glycerin, Trimethylolpropan) und Tetraole (z.B. Pentaerythrit) sein, kurz-

kettige Polyamine aber auch Polyhydroxyverbindungen wie Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyurethanpolyole, Polysiloxanpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyetherpolyamine, Polybutadienpolyole, Polyacrylatpolyole und/oder Polymethacrylatpolyole sowie deren Mischpolymerisate, im folgenden Polyacrylatpolyole genannt.

5 Die Polyhydroxyverbindungen weisen bevorzugt massenmittlere Molekulargewichte $M_w > 500$ Dalton, gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen Polystyrolstandard, besonders bevorzugt zwischen 800 und 100.000 Dalton, insbesondere zwischen 1.000 und 50.000 Dalton auf.

10 Die Polyhydroxyverbindungen weisen bevorzugt eine OH-Zahl von 30 bis 400 mg KOH/g, insbesondere zwischen 100 und 300 KOH/g, auf. Die Hydroxylzahl (OH-Zahl) gibt an, wie viel mg Kaliumhydroxid der Essigsäure-Menge äquivalent sind, die von 1 g Substanz bei der Acetylierung gebunden wird. Die Probe wird bei der Bestimmung mit Essigsäureanhydrid-Pyridin gekocht und die entstehende Säure mit Kaliumhydroxidlösung titriert (DIN 53240-2).

15 Die Glasübergangstemperaturen, gemessen mit Hilfe von DSC-Messungen nach DIN-EN-ISO 11357-2, der Polyhydroxyverbindungen liegen bevorzugt zwischen -150 und 100 °C, besonders bevorzugt zwischen -120 °C und 80 °C.

20 Polyetherpolyole sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Starter-Molekülen unter Basenkatalyse oder Einsatz von Doppelmetallecyanidverbindungen (DMC-Verbindungen) zugänglich. Geeignete Starter-Moleküle für die Herstellung von Polyetherpolyolen sind beispielsweise einfache, niedermolekulare Polyole, Wasser, organische Polyamine mit mindestens zwei N-H-Bindungen oder beliebige Gemische derartiger Starter-Moleküle.

25 Bevorzugte Starter-Moleküle zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Alkoxylierung, insbesondere nach dem DMC-Verfahren, sind insbesondere einfache Polyole wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,3 und Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 2-Ethylhexandiol-1,3, Glyzerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie niedermolekulare, Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger Polyole mit Dicarbonsäuren der nachstehend beispielhaft genannten Art oder niedermolekulare Ethoxylierungs- oder Propoxylierungsprodukte derartiger einfacher Polyole oder beliebige Gemische derartiger modifizierter oder nicht modifizierter Alkohole. Für die Alkoxylierung geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, die
30 in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierung eingesetzt werden können.

Geeignete Polyesterpolyole sind beispielsweise in EP-A-0 994 1 17 und EP-A-1 273 640 beschrieben. Polyesterpolyole können in bekannter Weise durch Polykondensation von niedermolekularen Polycarbonsäurederivaten, wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure,

Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfettsäure, Trimerfettsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Zitronensäure oder Trimellithsäure, mit niedermolekularen Polyolen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol, oder durch Ringöffnende Polymerisation cyclischer Carbonsäureester, wie ϵ -Caprolacton, hergestellt werden. Darüber hinaus lassen sich auch Hydroxycarbonsäurederivate, wie beispielsweise Milchsäure, Zimtsäure oder ω -Hydroxycapronsäure zu Polyesterpolyolen polykondensieren. Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigten Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und durch anschließende partielle Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden.

Polyurethanpolyole werden vorzugsweise durch Umsetzung von Polyesterpolyol-Präpolymeren mit geeigneten Dioder Polyisocyanaten hergestellt und sind beispielsweise in EP-A-1 273 640 beschrieben. Geeignete Polysiloxanpolyole sind beispielsweise in der WO-A-01/09260 beschrieben, wobei die dort angeführten Polysiloxanpolyole bevorzugt in Kombination mit weiteren Polyhydroxyverbindungen, insbesondere solchen mit höheren Glasübergangstemperaturen, zum Einsatz kommen können.

Die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Polyacrylatpolyole sind in der Regel Copolymerisate und weisen vorzugsweise massenmittlere Molekulargewichte M_w zwischen 1.000 und 20.000 Dalton, insbesondere zwischen 1.500 und 10.000 Dalton auf, jeweils gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen Polystyrolstandard. Die Glasübergangstemperatur der Copolymerisate liegt in der Regel zwischen -100 und 100 °C, insbesondere zwischen -50 und 80 °C (gemessen mittels DSC-Messungen nach DIN-EN-ISO 1 1357-2).

Die Polyacrylatpolyole weisen bevorzugt eine OH-Zahl von 60 bis 250 mg KOH/g, insbesondere zwischen 70 und 200 KOH/g, sowie eine Säurezahl zwischen 0 und 30 mg KOH/g, auf. Die Säurezahl gibt hierbei die Anzahl der mg Kaliumhydroxid an, die zur Neutralisation von 1 g der jeweiligen Verbindung verbraucht wird (DIN EN ISO 21 14).

Die Herstellung geeigneter Polyacrylatpolyole ist dem Fachmann an sich bekannt. Sie werden durch radikalische Polymerisation von Hydroxylgruppen aufweisenden, olefinisch ungesättigten Monomeren oder durch radikalische Copolymerisation von Hydroxylgruppen aufweisenden, olefinisch ungesättigten Monomeren mit gegebenenfalls anderen olefinisch ungesättigten Monomeren, wie z.B. Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylacrylat, tert-Butylmethacrylat, Amylacrylat, Amylmethacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, 3,3,5-Trimethylhexylacrylat, 3,3,5-Trimethylhexylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Laurylacrylat oder Laurylmethacrylat, Cycloalkylacrylate und/oder Cycloalkylmethacrylate, wie Cyclopentylacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat oder insbesondere Cyclohexylacrylat und/oder Cyclohexylmethacrylat, erhalten. Geeignete Hydroxylgruppen aufweisende, olefinisch ungesättigte Monomere sind insbesondere 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat sowie insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat und/oder 4-Hydroxybutylmethacrylat.

Als weitere Monomerbausteine für die Polyacrylatpolyole können vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Vinyltoluol, alpha-Methylstyrol oder insbesondere Styrol, Amide oder Nitrile der Acryl- oder Methacrylsäure, Vinylester oder Vinylether, sowie in untergeordneten Mengen insbesondere Acryl- und/oder Methacrylsäure eingesetzt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Klar- und/oder Decklackschicht als NCO-reaktive Verbindung eine Polyhydroxyverbindung. Vorzugsweise ist die Polyhydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyesterpolyolen, Polyurethanpolyolen, Polysiloxanpolyolen, Polycarbonatpolyolen, Polyacrylatpolyolen und deren Mischungen.

Die Basislackschicht wird aus an sich bekannten Basislackformulierungen aufgebaut, die sowohl lösemittelhaltig als auch wässrig eingesetzt werden können.

Erfindungsgemäß ist die Basislackschicht im Wesentlichen frei von Melamin und seinen Derivaten. Im Wesentlichen frei bedeutet in diesem Zusammenhang insbesondere, dass Melamin und seine Derivate in der Basislackschicht in Mengen von weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Komponenten der Basislackschicht, vorhanden sind. In diesen Mengen in der Basislackschicht vorhandenes Melamin oder dessen Derivate leisten beim Aushärten unter Wärmezufuhr gemäß Schritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens keinen wesentlichen Beitrag zur Vernetzung der Basislackschicht.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Basislackschicht frei von Melamin und seinen Derivaten.

In Ausführungsformen, bei denen es z.B. auf eine weitere Verbesserung der Zwischenschichthftung und einen noch höheren Vernetzungsgrad der Basislackschicht ankommt, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäße Basislackschicht mindestens eine NCO-reaktive Verbindung umfasst. Für die Basislackschicht geeignete NCO-reaktive Verbindungen sind Polyetherpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyesterpolyole, Polyacrylatpolyole, Polyurethanpolyole, Polyacrylatpolyole, wie sie weiter oben bereits für die Klarlackschicht beschrieben wurden. Bevorzugt wird als NCO-reaktive Verbindung in der Basislackschicht eine oder mehrere ausgewählt aus Polyesterpolyolen, Polyacrylatpolyolen und/oder Polyurethanpolyolen eingesetzt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Basislackschicht mindestens eine NCO-reaktive Verbindung.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Basislack ein Einkomponentenlack und weist keine Topfzeit auf. Keine Topfzeit bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der applikationsfertige Basislack für mehr als 7 Tage, bevorzugt mehr als 2 Wochen, besonders bevorzugt mehr als 4 Wochen lagerstabil ist, also auch nach 7 Tagen, 2 Wochen bzw. 4 Wochen mit gleichen Eigenschaften, wie frisch hergestellt, verwendet werden kann.

Zusammensetzung, Anforderungen und Verarbeitung von Basislacken sind beispielsweise beschrieben in den Spezifikationen der Automobilfirmen oder z.B. auch im Artikel „Eine Frage der Einstellung“, veröffentlicht in der „Farbe und Lack 07/2003“ (Vincentz-Verlag). Weiterhin in U. Poth, Automotive Coatings Formulation, Vincentz-Verlag 2008, ISBN 9783866309043 oder in U. Kuttler, Principles of Automotive OEM Coatings, Allnex Belgium S.A., heruntergeladen am 03.11.2015 unter http://www.farbeundlack.de/content/download/263190/6322245/file/01_Kuttler.pdf Formulierungen werden auch beschrieben in W. P. Öchsner, R. Nothhelfer-Richter, Endbericht des Forschungsinstituts für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart, DE, „Bestimmung der Haftfestigkeit zwischen Klarlack- und Wasserbasislackschicht und Untersuchung der Wechselwirkungen an der Grenzfläche“, 26.10.2009.

Neben der mindestens einen NCO-reaktiven Verbindung umfasst die erfindungsgemäß in Schritt c) aufzubringende Klar- und/oder Decklackschicht mindestens ein Polyisocyanat.

Als Polyisocyanat können hier prinzipiell alle dem Fachmann für die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanen, als geeignet bekannte Polyisocyanate zum Einsatz kommen, insbesondere die Gruppe der organischen aliphatischen,

cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül sowie Gemische davon. Beispiele für derartige Polyisocyanate sind Di- oder Triisocyanate, wie z.B. 1,4-Butandiisocyanat, 1,5-Pentandiisocyanat (Pentamethylendiisocyanat, PDI), 1,6-Hexandiisocyanat (Hexamethylendiisocyanat, HDI), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Triisocyanatononan, TIN), 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) (H₁₂MDI), 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1,3- sowie 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (H₆XDI), 1,5-Naphthalindiisocyanat, Diisocyanatodiphenylmethan (2,2'-, 2,4'- und 4,4'-MDI oder Mischungen daraus), Diisocyanatomethylbenzol (2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, TDI) und technische Gemische der beiden Isomeren sowie 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat (TODI), 1,4-Paraphenylendiisocyanat (PPDI) sowie Cyclohexylendiisocyanat (CHDI) und die aus vorgenannten, einzeln oder in Mischung erhältlichen, höhermolekularen Oligomeren mit Biuret-, Uretidion-, Isocyanurat-, Iminooxadiazindion-, Allophanat-, Urethan- sowie Carbodiimid/Uretonimin-Struktureinheiten. Bevorzugt werden Polyisocyanate auf Basis aliphatischer und cycloaliphatischer Diisocyanate eingesetzt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält die Klar- und/oder Decklackschicht als Polyisocyanat ein aliphatisches und/oder cycloaliphatisches Polyisocyanat.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Klar- und/oder Decklackschicht als Polyisocyanat ein Derivat des Hexamethylendiisocyanats und/oder des Pentamethylendiisocyanats, insbesondere ein Hexamethylendiisocyanat-Trimer und/oder ein Pentamethylendiisocyanat-Trimer.

Das Verhältnis von Polyisocyanaten zu NCO-reaktiven Verbindungen in der Klar- oder Decklackschicht beträgt bezogen auf die Stoffmengen der Polyisocyanatgruppen zu den NCO-reaktiven Gruppen von 0,8 zu 1,0 bis 2,0 zu 1,0. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 1,0 zu 1,0 bis 1,5 zu 1,0. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 1,05 zu 1,0 bis 1,25 zu 1,0.

Sowohl die Basislackschicht als auch die Klar- und/oder Decklackschicht kann darüber hinaus übliche Hilfs- und Zusatzmittel in wirksamen Mengen enthalten. Wirksame Mengen sind für Lösemittel vorzugsweise bis zu 150 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 100 Gew.-% und insbesondere bis zu 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile des jeweiligen Beschichtungsmittels (Basislack, Decklack oder Klarlack). Wirksame Mengen anderer Additive sind vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 10 Gew.-% und insbesondere bis zu 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile des jeweiligen Beschichtungsmittels (Basislack, Decklack oder Klarlack).

Beispiele geeigneter Hilfs und Zusatzmittel sind insbesondere Lichtschutzmittel wie UV-Absorber und sterisch gehinderte Amine (HALS), weiterhin Stabilisatoren, Füllstoffe sowie Antiabsetzmittel, Entschäumungs-, Antikrater- und/oder Netzmittel, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Reaktivverdünner, Lösemittel, Substanzen zur Rheologiesteuerung, Slipadditive und/oder Komponenten, die das Anschmutzen verhindern und/oder die Reinigungsfähigkeit der ausgehärteten Lacke verbessern, ferner Mattierungsmittel.

Der Einsatz von Lichtschutzmitteln insbesondere von UV-Absorber wie beispielsweise substituierten Benzotriazolen, S-Phenyltriazinen oder Oxalaniliden sowie sterisch gehinderten Aminen insbesondere mit 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidyl-Strukturen - als HALS bezeichnet - ist beispielhaft beschrieben in A. Valet, Lichtschutzmittel für Lacke, Vincentz Verlag, Hannover, 1996.

Stabilisatoren beispielsweise Radikalfänger und andere Polymerisationsinhibitoren wie sterisch gehinderte Phenole stabilisieren Lackkomponenten während der Lagerung und sollen Verfärbungen während der Aushärtung verhindern. Für isocyanathaltige Komponenten kommen auch saure Stabilisatoren wie alkylsubstituierte Phosphorsäureester sowie Wasserfänger wie Triethylorthoformiat in Betracht.

Als Füllstoffe sind solche Verbindungen bevorzugt, die die Optik der Klar- oder Decklackschicht nicht negativ beeinflussen. Beispiele sind Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen.

Sind Füllstoffe, Mattierungsmittel oder Pigmente im Klar- oder Decklack, kann der Zusatz von Antiabsetzmittel sinnvoll sein, um eine Trennung der Bestandteile bei Lagerung zu verhindern.

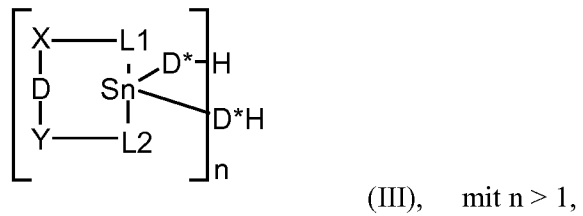
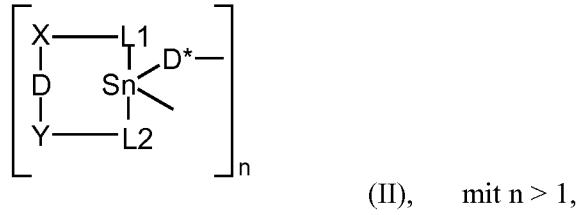
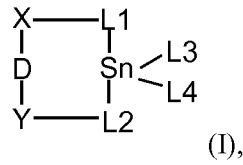
Netz- und Verlaufsmittel verbessern die Oberflächenbenetzung und/oder den Verlauf von Lacken. Beispiele sind Fluortenside, Silikontenside sowie spezielle Polyacrylate. Rheologiesteuernde Additive sind wichtig um die Eigenschaften des flüssigen Lacks bei der Applikation und in der Verlaufsphase auf dem Substrat zu steuern und sind beispielsweise aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501 , EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten Additive; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosil®; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder EthylenMaleinsäure-anhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate.

Geeignete Lösungsmittel sind in dem Fachmann bekannter Art und Weise abgestimmt auf die verwendeten Bindemittel sowie das Applikationsverfahren einzusetzen. Lösemittel sollen die eingesetzten Komponenten lösen und deren Vermischung fördern sowie Unverträglichkeiten vermeiden. Weiterhin sollen sie während der Applikation und der Härtung die Beschichtung auf die ablaufende Vernetzungsreaktion abgestimmt verlassen, so dass eine lösemittelfreie Lackschicht mit
5
möglichst guter Optik und ohne Fehlstellen wie Kocher oder Nadelstiche entsteht. Insbesondere kommen Lösemittel in Betracht, die in der Technologie der 2-Komponenten-Polyurethan Klarlacke oder Decklacke zur Anwendung kommen. Beispiele sind Ketone wie Aceton, Methylethylketon oder Hexanon, Ester wie Ethylacetat, Butylacetat, Methoxyproylacetat, substituierte Glykole und andere Ether, Aromaten wie Xylol oder Solventnaphtha der Fa. Exxon-Chemie sowie Gemische der genannten Lösemittel.
10

Die Decklackschicht und der Basislack können weiterhin Pigmente, Farbstoffe und/oder Füllstoffe enthalten. Die dafür eingesetzten Pigmente auch Metallic- oder andere Effektpigmente, Farbstoffe und/oder Füllstoffe sind dem Fachmann bekannt.

Die in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens aufzubringende Klar- und/oder Decklackschicht enthält mindestens einen thermolatenten Katalysator. Unter thermolatentem Katalysator, wie hier verwendet, wird insbesondere jeder Katalysator verstanden, der die Vernetzungsreaktion des mindestens einen Polyisocyanats mit der mindestens einen NCO-reaktiven Verbindung unter Bildung einer Urethanbindung unterhalb 25 °C, insbesondere unterhalb 30 °C, bevorzugt unterhalb
15
20
40 °C, nicht oder nicht wesentlich beschleunigt, sie oberhalb 60 °C, insbesondere oberhalb 70 °C aber signifikant beschleunigt. Nicht wesentlich beschleunigt bedeutet dabei, dass die Präsenz des thermolatenten Katalysators in der Klar- und/oder Decklackschicht unterhalb 25 °C, insbesondere unterhalb 30 °C, bevorzugt unterhalb 40 °C, keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der ohnehin ablaufenden Reaktion hat. Unter einer signifikanten Beschleunigung
25
wird verstanden, dass sich die Präsenz des thermolatenten Katalysators oberhalb 60 °C, insbesondere oberhalb 70 °C in der Klar- und/oder Decklackschicht deutlich auf die Reaktionsgeschwindigkeit der ohnehin ablaufenden Reaktion auswirkt. Bevorzugte thermolatente Katalysatoren sind anorganische Zinn-enthaltende Verbindungen, die keine direkte Zinn-Kohlenstoffbindung aufweisen.

Es hat sich im Rahmen der Erfindung als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn der in der Klar- und/oder Decklackschicht eingesetzte thermolatente Katalysator zyklische Zinnverbindungen der Formel I, II oder III oder deren Mischungen umfasst:
30

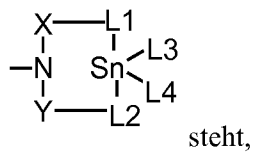


wobei gilt:

5 D steht für -O-, -S- oder -N(R1)-

wobei R1 für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten, aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten kann, oder für Wasserstoff oder den Rest

10

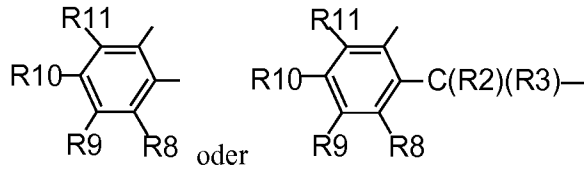


oder R1 und L3 zusammen für -Z-L5- stehen;

D* steht für -O- oder -S-;

15

X, Y und Z stehen für gleiche oder unterschiedliche Reste ausgewählt aus Alkylresten der Formeln -C(R2)(R3)-, -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)- oder -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-C(R6)(R7)- oder ortho-Arylenresten der Formeln



5 wobei R2 bis R11 unabhängig voneinander für gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische oder gegebenenfalls substituierte, aromatische oder araliphatische Reste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen, die gegebenenfalls Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten können, oder für Wasserstoff stehen;

L1, L2 und L5 stehen unabhängig voneinander für -O-, -S-, -OC(=O)-, -OC(=S), -SC(=O)-, -SC(=S)-, -OS(=O)₂O-, -OS(=O)₂- oder -N(R12)-,

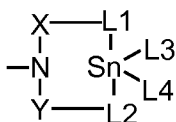
10 wobei R12 für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten, aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten kann, oder für Wasserstoff steht;

15 L3 und L4 stehen unabhängig voneinander für -OH, -SH, -OR13, -Hal, -OC(=O)R14, -SR15, -OC(=S)R16, -OS(=O)₂OR17, -OS(=O)₂R18 oder -NR19R20, oder L3 und L4 zusammen stehen für -L1-X-D-Y-L2-,

20 wobei für R13 bis R20 unabhängig voneinander für gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische oder gegebenenfalls substituierte, aromatische oder araliphatische Reste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen, die gegebenenfalls Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten können, oder für Wasserstoff stehen.

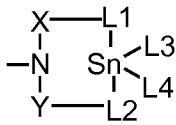
Bevorzugt handelt es sich bei D um -N(R1)-.

Bevorzugt handelt es sich bei R1 um Wasserstoff oder einen Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Arylrest mit bis zu 20 C-Atomen oder um den Rest



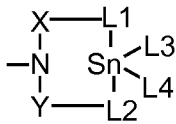
25

besonders bevorzugt um Wasserstoff oder einen Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Arylrest mit bis zu 12 C-Atomen oder um den Rest



ganz besonders bevorzugt um Wasserstoff oder einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- oder Octyl-Rest, wobei Propyl-, Butyl-, Hexyl-, und Octyl für alle isomeren Propyl-,

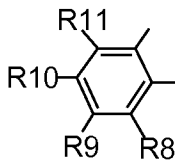
Butyl-, Hexyl- sowie Octylreste stehen, um Ph-, CH₃Ph- oder um den Rest



5

Bevorzugt handelt es sich bei D* um -O-.

Bevorzugt handelt es sich bei X, Y und Z um die te -C(R₂)(R₃), -C(R₂)(R₃)-C(R₄)(R₅)- oder den ortho-Arylenrest



10 Bevorzugt handelt es sich bei R₂ bis R₇ um Wasserstoff oder Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Arylreste mit bis zu 20 C-Atomen, besonders bevorzugt um Wasserstoff oder Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Arylreste mit bis zu 8 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt um Wasserstoff oder Alkylreste mit bis zu 8 C-Atomen, noch weiter bevorzugt um Wasserstoff oder Methyl.

15 Bevorzugt handelt es sich bei R₈ bis R₁₁ um Wasserstoff oder Alkylreste mit bis zu 8 C-Atomen, besonders bevorzugt um Wasserstoff oder Methyl.

Bevorzugt handelt es sich bei L₁, L₂ und L₅ um -NR₁₂-, -S-, -SC(=S)-, -SC(=O)-, -OC(=S)-, -O-, oder -OC(=O)-, besonders bevorzugt um -O-, oder -OC(=O)-.

20 Bevorzugt handelt es sich bei R₁₂ um Wasserstoff oder einen Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Arylrest mit bis zu 20 C-Atomen, besonders bevorzugt um Wasserstoff oder einen Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Arylrest mit bis zu 12 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt um Wasserstoff oder einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- oder Octyl-Rest, wobei Propyl-, Butyl-, Hexyl-, und Octyl für alle isomeren Propyl-, Butyl-, Hexyl- sowie Octylreste stehen.

Bevorzugt handelt es sich bei L3 und L4 um -Hal, -OH, -SH, -OR13, -OC(=O)R14, wobei die Reste R13 und R14 bis zu 20 Kohlenstoffatome, bevorzugt bis zu 12 Kohlenstoffatome aufweisen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei L3 und L4 um Cl-, MeO-, EtO-, PrO-, BuO-, HexO-, OctO-, PhO-, Formiat, Acetat, Propanoat, Butanoat, Pentanoat, Hexanoat, Octanoat, Laurat, Lactat oder Benzoat, wobei Pr, Bu, Hex und Oct für alle isomeren Propyl-, Butyl-, Hexyl- sowie Octylreste stehen, noch weiter bevorzugt um Cl-, MeO-, EtO-, PrO-, BuO-, HexO-, OctO-, PhO-, Hexanoat, Laurat, oder Benzoat, wobei Pr, Bu, Hex und Oct für alle isomeren Propyl-, Butyl-, Hexyl- sowie Octylreste stehen.

Bevorzugt handelt es bei R15 bis R20 um Wasserstoff oder Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Arylreste mit bis zu 20 C-Atomen, besonders bevorzugt um Wasserstoff oder Alkyl-, Aralkyl-, Alkaryl- oder Arylreste mit bis zu 12 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt um Wasserstoff, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, oder Octyl-Reste, wobei Propyl-, Butyl-, Hexyl-, und Octyl für alle isomeren Propyl-, Butyl-, Hexyl- sowie Octylreste stehen.

Die Einheiten L1-X, L2-Y und L5-Z stehen bevorzugt für -CH₂CH₂O-, -CH₂CH(Me)O-, -CH(Me)CH₂O-, -CH₂C(Me)₂O-, -C(Me)₂CH₂O- oder -CH₂C(=O)O-.

Die Einheit L1-X-D-Y-L2 steht bevorzugt für: HN[CH₂CH₂O-]₂, HN[CH₂CH(Me)O-]₂, HN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], HN[CH₂C(Me)₂O-]₂, HN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], HN[CH₂C(=O)O-]₂, MeN[CH₂CH₂O-]₂, MeN[CH₂CH(Me)O-]₂, MeN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], MeN[CH₂C(Me)₂O-]₂, MeN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], MeN[CH₂C(=O)O-]₂, EtN[CH₂CH₂O-]₂, EtN[CH₂CH(Me)O-]₂, EtN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], EtN[CH₂C(Me)₂O-]₂, EtN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], EtN[CH₂C(=O)O-]₂, PrN[CH₂CH₂O-]₂, PrN[CH₂CH(Me)O-]₂, PrN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], PrN[CH₂C(Me)₂O-]₂, PrN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], PrN[CH₂C(=O)O-]₂, BuN[CH₂CH₂O-]₂, BuN[CH₂CH(Me)O-]₂, BuN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], BuN[CH₂C(Me)₂O-]₂, BuN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], BuN[CH₂C(=O)O-]₂, HexN[CH₂CH₂O-]₂, HexN[CH₂CH(Me)O-]₂, HexN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], HexN[CH₂C(Me)₂O-]₂, HexN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], HexN[CH₂C(=O)O-]₂, OctN[CH₂CH₂O-]₂, OctN[CH₂CH(Me)O-]₂, OctN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], OctN[CH₂C(Me)₂O-]₂, OctN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], OctN[CH₂C(=O)O-]₂, wobei Pr, Bu, Hex und Oct für alle isomeren Propyl-, Butyl- sowie Octylreste stehen können, PhN[CH₂CH₂O-]₂, PhN[CH₂CH(Me)O-]₂, PhN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], PhN[CH₂C(Me)₂O-]₂, PhN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], PhN[CH₂C(=O)O-]₂,

4,12-Di-"organyl"-2,2,6,6,10,10,14,14-octa-"organyl"-1,7,9,15-tetraoxa-4,12-diaza-8-stannaspiro[7.7]pentadecane,

wobei "R" für D*, L3 oder L4, wie oben definiert, steht und "organyl" für R1, wie oben definiert, steht.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der thermolatente Katalysator ausgewählt aus:

4,12-Di-n-butyl-1,7,9,15-tetraoxa-4,12-diaza-8-stannaspiro[7.7]pentadecan,

4,12-Di-n-butyl-2,6,10,14-tetramethyl-1,7,9,15-teraoxa-4,12-diaza-8-stannaspiro[7.7]pentadecan,

2,4,6,10,12,14-Hexamethyl-1,7,9,15-teraoxa-4,12-diaza-8-stannaspiro[7.7]pentadecan,

10 4,12-Di-n-octyl-2,6,10,14-tetramethyl-1,7,9,15-tetraoxa-4,12-diaza-8-stannaspiro[7.7]pentadecan,

4,12-Di-n-octyl-1,7,9,15-tetraoxa-4,12-diaza-8-stannaspiro[7.7]pentadecan,

4,12-Dimethyl-1,7,9,15-tetraoxa-4,12-diaza-8-stannaspiro[7.7]pentadecan,

1,1-Dichloro-5-methyl-5-aza-2,8-dioxa-1-stannacyclooctan

oder Mischungen davon.

15 Die thermolatenten Katalysatoren können mit weiteren aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren/ Aktivatoren kombiniert werden; zum Beispiel Titan-, Zirkonium-, Bismut-, Zinn (II)- und/ oder eisenhaltigen Katalysatoren, wie sie beispielsweise in WO 2005/058996 beschrieben sind. Möglich ist auch eine Zugabe von Aminen oder Amidinen. Darüber hinaus können bei der Polyisocyanat- Polyadditionsreaktion auch saure Verbindungen, wie z.B. 2-Ethylhexansäure oder
20 Alkohole zur Reaktionssteuerung zugegeben werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Substrate sind beispielsweise einen oder mehrere Werkstoffe umfassende Substrate, insbesondere auch sogenannte Verbundwerkstoffe. Ein Substrat, das aus mindestens zwei Werkstoffen aufgebaut ist, wird erfindungsgemäß als Verbundwerkstoff bezeichnet. Geeignete Werkstoffe sind beispielsweise Holz, Metall, Kunststoff, Papier, Leder,
25 Textilien, Filz, Glas, Holzwerkstoffe, Kork, anorganisch gebundene Substrate wie Holz- und Faserzementplatten, elektronische Baugruppen oder mineralische Untergründe. Geeignete Verbundwerkstoffarten sind beispielsweise Teilchenverbundwerkstoffe, auch als Dispersionswerkstoffe bezeichnet, Faserverbundwerkstoffe, Schichtverbundwerkstoffe, auch als Lamine bezeichnet, Durchdringungsverbundwerkstoffe sowie Strukturverbundwerkstoffe.

30 Geeignete Metalle sind beispielsweise Stahl, Aluminium, Magnesium sowie Legierungen von Metallen, wie es in den Anwendungen der sogenannten Draht-, Coil-, Can- oder Container-Lackierung verwendet wird, und dergleichen.

Im Rahmen der Erfindung werden unter dem Begriff Kunststoff auch faserverstärkte Kunststoffe, wie beispielsweise Glas- oder Carbonfaser verstärkte Kunststoffe, und Kunststoffblends aus mindestens zwei oder mehr Kunststoffen verstanden.

5 Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Kunststoffe sind ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1). Diese können auch in Form von Folien oder als Glas- oder Carbonfaser verstärkte Kunststoffe vorliegen.

10 Für den Einsatz in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Substrate unbeschichtet oder beschichtet sein. Als Beschichtung können beispielsweise bereits Grundierungen und/oder Füller auf das Substrat aufgebracht worden sein, bevor dieses im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird. Beispiele für Grundierungen sind insbesondere kathodische Tauchlackierungen wie sie bei der Automobilerstlackierung verwendet werden, lösemittelhaltige oder wässrige Grundierungen für Kunststoffe, insbesondere für Kunststoffe mit
15 niedriger Oberflächenspannung wie PP oder PP-EPDM.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäß in Schritt a) bereitzustellenden Substrat um eine Karosserie oder Teile davon, die einen oder mehrere der zuvor genannten Werkstoffe umfasst. Bevorzugt umfasst die Karosserie oder deren Teile einen oder mehrere Werkstoffe, ausgewählt aus Metall, Kunststoff oder deren Mischungen.

20 Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Substrat Metall, insbesondere kann das Substrat zu 80 Gew.-%, 70 Gew.-%, 60 Gew.-%, 50 Gew.-%, 25 Gew.-%, 10 Gew.-%, 5 Gew.-%, 1 Gew.-% aus Metall bestehen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das Substrat zumindest teilweise aus einem Verbundwerkstoff, insbesondere aus einem Verbundwerkstoff,
25 umfassend Metall und/oder Kunststoff.

Das Aufbringen der mindestens einen Basislacksschicht und der mindestens einen Klar- und/oder Decklacksschicht auf das Substrat in den Schritten b) und c) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann aus Lösung, Dispersion in einem flüssigen Dispergiermittel wie Wasser oder aus der Schmelze sowie bei Pulverlacken in fester Form erfolgen. Bevorzugt ist das Aufbringen aus
30 Lösung. Geeignete Methoden zum Aufbringen sind beispielsweise Drucken, Streichen, Rollen, Gießen, Tauchen, Wirbelschichtverfahren und/oder bevorzugt Spritzen wie beispielsweise Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen.

Die Anzahl an aufzubringenden Basislackschichten in Schritt b) und Klar- und/oder Decklackschichten in Schritt c) ist nicht auf eine Schicht begrenzt. In Schritt b) ist es folglich auch möglich, zwei, drei, vier oder mehr Basislackschichtenaufzubringen. Ebenso ist es im Rahmen der Erfindung möglich im Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens zwei, drei, vier oder mehr
5 Klar- und/oder Decklackschichten aufzubringen.

Um das Aufbringen der Basislackschicht im Schritt b) und der Klar- und/oder Decklackschicht im Schritt c) gegebenenfalls zu erleichtern kann die NCO-reaktive Verbindung und/oder das Polyisocyanat in einem geeigneten Lösemittel vorliegen. Geeignete Lösemittel sind solche, die eine ausreichende Löslichkeit der NCO-reaktiven Verbindung und/oder des Polyisocyanats aufweisen und
10 frei von gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen sind. Beispiele für solche Lösemittel sind Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Methylisobutylketon, Methylisoamylketon, Diisobutylketon, Ethylacetat, n-Butylacetat, Ethylenglykoldiacetat, Butyrolacton, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Methylal, Ethylal, Butylal, 1,3-Dioxolan, Glycerolformal, Benzol, Toluol, n-
15 Hexan, Cyclohexan, Solventnaphtha, 2-Methoxypropylacetat (MPA). Darüber hinaus kann die NCO-reaktive Verbindung in Schritt b) auch in Lösemitteln vorliegen, die gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen tragen. Beispiele für solche Reaktivlösemittel sind solche, die eine mittlere Funktionalität gegenüber Isocyanaten reaktiver Gruppen von mindestens 1,8 aufweisen. Dies können beispielsweise niedermolekulare Diole (z.B. 1,2-Ethandiol, 1,3- bzw. 1,2-Propandiol, 1,4-
20 Butandiol), Triole (z.B. Glycerin, Trimethylolpropan), aber auch niedermolekulare Diamine, wie zum Beispiel Polyasparaginsäureester, sein.

Es hat sich als besonders praxisgerecht erwiesen, wenn nach dem Aufbringen der mindestens einen Basislackschicht in Schritt b) und vor dem Aufbringen der mindestens einen Klar- und oder Decklackschicht in Schritt c) abgewartet wird, bis sich ein Film bildet und gegebenenfalls vorhandenes
25 Lösemittel und/oder Wasser den Film zum größten Teil verlassen hat. Je nach vorhandenem Applikations- und Trocknungsgerät kann die optimale Wartezeit in einfachen Versuchen ermittelt werden. Es sollte die Filmbildung und das Verlassen des Films von Lösemittel und/oder Wasser gerade so weit fortgeschritten sein, dass der in Schritt c) applizierte Klar- oder Decklack nicht mehr zu einem echten Anlösen und einer Veränderung der Optik des Basislacks führt. Insbesondere bei
30 Metalleffekt-Basislacken kann die Ausrichtung der Metalleffektpigmente durch zu frühe Applikation eines Klarlacks gestört werden und daher zu einer Verringerung des Flip-Flop-Effekts und/oder zu einer Vergrauung führen. Ist die Trocknung oder Härtung des Basislacks zu weit fortgeschritten, kann der Härter schlechter in den Basislack diffundieren.

Der in Schritt c) aufzubringende Klar- und/oder Decklack, umfassend mindestens ein
35 Polyisocyanat und mindestens eine NCO-reaktive Verbindung, kann sowohl nach dem Vermischen

der Klar- und/oder Decklackkomponenten aufgetragen werden als auch erst unmittelbar beim Auftrag vermischt werden. Im ersten Fall hat der vermischte Klar- und/oder Decklack eine begrenzte Haltbarkeit, die sogenannte Topfzeit, da die Vernetzungsreaktion bereits langsam nach dem Vermischen fortschreitet. Im Rahmen der Erfindung ist die Topfzeit als die Zeit definiert, in der der Lack seine Viskosität (indirekt bestimmt durch Verdoppelung der Auslaufzeit im DIN-Becher, 4 mm) verdoppelt hat.

Als Schritt d) sieht das erfindungsgemäße Verfahren ganz allgemein die Bildung eines Films vor. Während der Filmbildungsphase in Schritt d) kommt es zu einer Koagulation und Filmbildung des auf das Substrat aufgetragenen Klar- und oder Decklacks. Gegebenenfalls vorhandenes Lösemittel und/oder Wasser verlässt langsam den Film durch Verdunstung. Dieser Vorgang kann durch zugeführte Wärme oder Luftströmung an der Oberfläche der Beschichtung beschleunigt werden. Dabei schrumpft der Film. Üblicherweise beginnt parallel zum Verdunsten des Lösemittels die Vernetzungsreaktion des mindestens einen Polyisocyanats mit der mindestens einen NCO-reaktiven Verbindung des Klar- und oder Decklacks. Insbesondere die Wärmezufuhr oder katalytisch aktive Lackbestandteile können die Vernetzungsreaktion beschleunigen. Im Rahmen der Erfindung ist es wesentlich, dass die Vernetzungsreaktion während der Filmbildungsphase nicht oder nur so langsam abläuft, dass die Polyisocyanate nicht oder nicht wesentlich vernetzen, damit diese in der Lage sind in den Basislack zu diffundieren. Es kann im erfindungsgemäßen Verfahren 30 Sekunden bis 12 Minuten dauern bis sich der Film in Schritt d) gebildet hat und die gegebenenfalls vorhanden Lösemittel und/oder Wasser den Film im Wesentlichen verlassen haben. Im Wesentlichen bedeutet dabei, dass mehr als 60%, bevorzugt mehr als 85% und besonders bevorzugt mehr als 95% der eingesetzten Lösemittel- und/oder Wassermenge den Film verlassen haben. Bevorzugt ist die Filmbildungsphase in Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens nach 1 bis 5 Minuten, besonders bevorzugt nach 2 bis 3 Minuten, abgeschlossen. Vorzugsweise wird in Schritt d) für mindestens 30, 45, 60, 120, 180 oder 300 s abgewartet, sodass sich vor dem Aushärten in Schritt e) ein Film hat bilden können.

Als besonders praxisgerecht hat es sich für das erfindungsgemäße Verfahren erwiesen, wenn das Aushärten in Schritt e) bei einer Substrattemperatur von unter 120 °C, bevorzugt unter 110 °C, besonders bevorzugt unter 100 °C, insbesondere unter 90 °C, erfolgt.

Das Aushärten in Schritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorteilhafterweise in weniger als 45 Minuten im Wesentlichen abgeschlossen. Bevorzugt ist das Aushärten in Schritt e) in weniger als 40 Minuten, besonders bevorzugt weniger als 35 Minuten, ganz besonders bevorzugt in weniger als 30 Minuten, im Wesentlichen abgeschlossen.

Im Wesentlichen abgeschlossen, wie hier verwendet, bedeutet, dass der Restisocyanatgehalt nach dem Aushärten in Schritt e) weniger als 20%, bevorzugt weniger als 15%, insbesondere bevorzugt weniger als 10%, besonders bevorzugt weniger als 5%, ganz besonders bevorzugt weniger als 3%, bezogen auf den Isocyanatgehalt des Polyisocyanats in Schritt c), beträgt. Der Prozentsatz an noch
5 vorhandenen Isocyanat-Gruppen kann durch einen Vergleich des Gehalts an Isocyanat-Gruppen in Gew.-% in Schritt c) mit dem Gehalt an Isocyanat-Gruppen in Gew.-% nach dem Aushärten in Schritt e), beispielsweise durch Vergleich der Intensität der Isocyanatbande bei ca. 2270 cm^{-1} mittels IR-Spektroskopie, bestimmt werden.

10 Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann sich an Schritt e) ein weiterer Schritt f) anschließen, in dem der mehrschichtige Lackaufbau vom Substrat wieder abgelöst wird, um eine Folie herzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein mehrschichtiger Lackaufbau, der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist. Es hat sich insbesondere gezeigt, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung eines thermolatenten Katalysators hergestellten mehrschichti-
15 gen Lackaufbauten sich stofflich und physikalisch von den aus dem Stand der Technik bekannten mit Dibutylzinndilaurat katalysierten Systemen unterscheiden. So weisen sie insbesondere eine verbesserte Zwischenschichthaftung auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen mehrschichtigen Lackaufbaus zur Beschichtung von Substraten sowie dadurch
20 erhältliche Substrate, die mit dem erfindungsgemäßen mehrschichtigen Lackaufbau beschichtet sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem mit dem erfindungsgemäßen mehrschichtigen Lackaufbau beschichteten Substrat um eine Karosserie, insbesondere von einem Fahrzeug. Das Fahrzeug kann aus einem oder mehreren Werkstoffen aufgebaut
25 sein. Geeignete Werkstoffe sind beispielsweise Metall, Kunststoff oder deren Mischungen. Das Fahrzeug kann jedes dem Fachmann bekannte Fahrzeug sein. Beispielsweise kann es sich bei dem Fahrzeug um ein Kraftfahrzeug, Lastkraftfahrzeug, Motorrad, Motorroller, Fahrrad oder ähnliches handeln. Bevorzugt handelt es sich bei dem Fahrzeug um ein Kraftfahrzeug und/oder Lastkraftfahrzeug, besonders bevorzugt handelt es sich um ein Kraftfahrzeug.

30 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem mit dem erfindungsgemäßen mehrschichtigen Lackaufbau beschichteten Substrat um eine Karosserie oder Teile davon, die einen oder mehrere der Werkstoffe ausgewählt aus Metall, Kunststoff oder deren Mischungen umfasst.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

Verwendete Substanzen:

Die Rohstoffe wurden, soweit nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung oder Vorbehandlung
5 eingesetzt.

Bayhydrol A 2542: OH-haltiges Acrylat-Polyol (Covestro, DE), DMEA: N,N-Dimethylethanolamin, Neutralisationsmittel (Aldrich, DE), 2-Ethyl-1-hexanol: CAS 104-76-7, Colöser (Aldrich, DE), Byk 347: Silikontensid zur Verbesserung der Untergrundbenetzung (Byk
10 Chemie GmbH, DE), Byk 345: Silikontensid zur Verbesserung der Untergrundbenetzung (Byk Chemie GmbH, DE), Byk 011: Entschäumer (Byk Chemie GmbH, DE), Byketol AQ: Silikonfreies Oberflächenadditiv zur Vermeidung von Kochern und Blasen (Byk Chemie GmbH, DE), Solus 3050: Verdicker auf Basis Celluloseacetobutyrat (Eastman, US), Rheovis AS 1130: Verdicker, anionisches Polyacrylat-Copolymer, (BASF, DE), n-Butanol: 1-Butanol, CAS 71-36-3, Colöser
15 (Aldrich, DE), Setaqua D E 270: wasserverdünnbarer Polyester (Nuplex, DE), Borch Gen 0851: Pigmentbenetzer und Dispergieradditiv (OMG Borchers, DE), Color Black FW 200: Flammruß, Pigment (Evonik Degussa, DE), Setalux 1774 SS-65: OH-haltiges Acrylat-Polyol (Nuplex, NL), Byk 331: Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan, Verlaufsmittel (Byk Chemie GmbH, DE), DBTL: Dibutylzinndilaurat, Katalysator, CAS 77-58-7 (Aldrich, DE), MPA: 1-Methoxy-2-propylacetat, CAS 108-65-6, Lösemittel (BASF, DE), Solventnaphta light: Solventnaphta 100, SN
20 100, CAS 64742-95-6, Lösemittel, (Azelis, BE), Desmodur N 3390 BA, Vernetzer, HDI-Trimer (Covestro, DE), Butylacetat: Essigsäure-n-butylester, CAS 123-86-4, Lösemittel (BASF, DE), Setaqua 6803: Acrylat-Polyol (Nuplex, NL), Bayhydrol UA 2856 XP: acrylatmodifizierte Polyurethandispersion (Covestro, DE), Bayhydrol UH 2606: Polyurethandispersion (Covestro, DE).

25

Migrationsversuche mittels IR-ATR

Basislackformulierung

Um die Migration von Polyisocyanat in den Basislack nachzuweisen wurde ein wässriger Basislack, schwarz, auf Basis eines Sekundäracrylates (OH-haltig) hergestellt. Hierzu wurden die Komponenten nacheinander eingewogen, vermischt und, wie in der Rezeptur angegeben, mit einem
30 Dissolver mit Dispergierscheibe dispergiert.

| | |
|----------------------------------|----------|
| | 1 |
| I.) Bayhydrol A 2542, Lieferform | 34,81 |

| | |
|--|----------------------|
| Vollentsalztes Wasser | 25,25 |
| Dimethylethanolamin, 10%ig in vollentsalztem Wasser (für pH 8-8,5) | 6,02 |
| 2-Ethyl-1-hexanol | 2,79 |
| BYK 347, Lieferform | 0,17 |
| BYK 345, Lieferform | 0,17 |
| BYK 011, Lieferform | 1,45 |
| Byketol AQ, Lieferform | 2,76 |
| Solus 3050, 20% ig in Butylglykol / vollentsalztes Wasser / DMEA (50,00 / 28,58 / 1,42) | 2,61 |
| Rheovis AS 1130, Lieferform | 1,75 |
| n-Butanol | 0,14 |
| - 5 min. bei ca. 10,5 m/s dispergieren - | |
| II.) Pigment-Paste, schwarz, bestehend aus: | 6,20 |
| Setaqua B E 270, Lieferform | 10,40 |
| Vollentsalztes Wasser | 41,60 |
| Borchi Gen 0851, Lieferform | 32,00 |
| Colour Black FW 200 | 16,00 |
| - 30 min. bei ca. 10,5 m/s dispergieren - | |
| III.) Vollentsalztes Wasser | 15,88 |
| Gesamteinwaage | <u>100,00</u> |
| Festkörpergehalt bei Spritzviskosität | 21,7% |
| Auslaufzeit DIN-Becher, 4 mm | 30 s |
| pH-Wert | ca. 8,3 |

Klarlackformulierung

Die Klarlack-Prüfrezepturen wurden so berechnet, dass das Polyisocyanat 10% im Überschuss vorliegt. Die Zugabemenge des Verlaufsmittels wurde auf den Festharzanteil berechnet. Die Katalysatormenge wurde in „ppm Zinn bezogen auf den Festharzanteil des Polyisocyanates“ berechnet. Die Herstellung der Beschichtungsmittel erfolgte indem die Bindemittel mit den Additiven gemischt und bei Raumtemperatur verrührt wurden. Als Lösemittel wurde 1-Methoxypropylacetat-2 /

Solventnaphtha light (1:1) verwendet. Die Lösungsmittelmengen wurden so gewählt, dass der theoretische Festkörpergehalt gleich war.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| A.) Setalux 1774 SS-65, Lieferform | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| BYK-331, Lieferform | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 |
| DBTL, 10%ig in 1-Methoxypropylacetat-2 | | 1,10 | 2,19 | |
| 4,12-Di-n-butyl-2,6,10,14-tetramethyl-1,7,9,15-teraoxa-4,12-diaza-8-stannaspiro[7.7]pentadecan, 16,2%ige Lieferform in -Butylacetat | | | | 1,06 |
| 1-Methoxypropylacetat-2 / Solventnaphtha light (1:1) | 31,29 | 30,37 | 29,46 | 30,51 |
| | | | | |
| B.) Desmodur N 3390 BA - Lieferform | 45,76 | 45,76 | 45,76 | 45,76 |
| Gesamteinwaage | <u>177,16</u> | <u>177,34</u> | <u>177,52</u> | <u>177,44</u> |
| Festkörpergehalt (theo.), in Gew.-% | 60,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 |
| Gehalt an Zinn bezogen auf Festharzanteil des Polyisocyanates | --- | 500 ppm aus DBTL | 1000 ppm aus DBTL | 1000 ppm aus latKat |

Legende: latKat: thermolatenter Katalysator; DBTL=Dibutylzinndilaurat.

Migrationenversuche

- 5 Für die Migrationsversuche wurde der Basislack mittels 50 µm-Spiralraker auf einer PP-Platte aufgezogen und 20 min. bei 80 °C in einem Umluft-Lackrockenschrank getrocknet. Unmittelbar nach dem Abkühlen (20 min. RT) wurde dann der zu prüfende Klarlack mittels Spritzapplikation auf den Basislack aufgebracht, 5 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet um eine Filmbildung zu ermöglichen und dann 30 min bei 100 °C in einem Umluft-Lackrockenschrank eingebrannt. Die Schichtdicken des Basislackes und des Klarlacks sind in allen Versuchsaufbauten identisch (Schichtdicke Basislack: 12-14 µm, Schichtdicke Klarlack: ca. 40 µm).
- 10

Innerhalb der Abkühlzeit (15 min. RT) wurde der Lackaufbau von der PP-Platte abgezogen und anschließend der Basislack auf der Unterseite mittels eines FT-IR Spektrometers (Tensor II mit Platinum-ATR-Einheit (Diamantkristall) der Fa. Bruker) vermessen. Es wurden Dreifachmessungen durchgeführt.

15

Ausgewertet wurden die folgenden Peaks:

- Isocyanurat Peakschulter (1686 cm⁻¹)
- Isocyanurat Peak A (1462 cm⁻¹)
- Isocyanurat Peak B (763 cm⁻¹)

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-------|------------------|-------------------|---------------------|
| Gehalt an Zinn bezogen auf Festharzanteil des Polyisocyanates | --- | 500 ppm aus DBTL | 1000 ppm aus DBTL | 1000 ppm aus latKat |
| Isocyanurat Peakschulter (1686 cm ⁻¹) | | | | |
| Höhe auf der Y-Achse [Einheiten Absorbanz] | 0,313 | 0,201 | 0,099 | 0,275 |
| Isocyanurat Peak A (1462 cm ⁻¹) | | | | |
| Integrierte Fläche von 1488 cm ⁻¹ bis 1415 cm ⁻¹ [Area] | 6,633 | 4,707 | 3,279 | 5,978 |
| Isocyanurat Peak B (763 cm ⁻¹) | | | | |
| Integrierte Fläche von 782,5 cm ⁻¹ bis 717,7cm ⁻¹ | 2,810 | 2,564 | 2,346 | 2,752 |

Legende: latKat: thermolatenter Katalysator; DBTL=Dibutylzinndilaurat.

5

Es konnte nachgewiesen werden, dass der thermolatente Katalysator im Vergleich zu DBTL eine größere Migration von Isocyanat durch die gesamte Basislackschicht ermöglicht, was an den größeren Peakflächen/ Absorbanzeinheiten, die auf der Unterseite des Basislackes gemessen wurden, zu sehen ist.

10

Sonstige Versuche

NCO-Abnahme

Die Reaktionskinetik der Vernetzung wurde mittels NCO-Abnahme untersucht.

15

Hierfür wurden die Klarlack-Prüfrezepturen so berechnet, dass das Polyisocyanat äquimolar mit dem Polyol vernetzt ist. Die Zugabemenge des Verlaufsmittels wurde auf den Festharzanteil berechnet. Die Katalysatormenge wurde in „ppm Zinn bezogen auf den Festharzanteil des Polyisocyanates“ berechnet. Die Herstellung der Beschichtungsmittel erfolgte indem die Bindemittel mit den Additiven gemischt und bei Raumtemperatur verrührt wurden. Als Lösemittel wurde 1-

Methoxypropylacetat-2 / Solventnaphtha light (1:1) verwendet. Die Lösungsmittelmengen wurden so gewählt, dass die theoretischen Festkörpergehalte gleich waren.

| | 4 | 8 | 7 | 6 |
|---|---------------|------------------|--------------------|---------------------|
| Gehalt an Zinn bezogen auf Festharzanteil des Polyisocyanates | --- | 500 ppm aus DBTL | 500 ppm aus latKat | 1000 ppm aus latKat |
| <u>Komponente A</u> | | | | |
| Setalux 1774 SS-65 , Lieferform | 53,45 | 53,45 | 53,45 | 53,45 |
| Byk 331, 10%ig in Butylacetat | 0,58 | 0,58 | 0,58 | 0,58 |
| 1-Methoxypropylacetat-2 / Solventnaphtha light (1:1) | 10,97 | 10,97 | 10,97 | 10,97 |
| <u>Komponente B</u> | | | | |
| Desmodur N 3390 BA, Lieferform | 21,92 | 21,92 | 21,92 | 21,92 |
| Butylacetat | 0,28 | 0,27 | 0,23 | 0,18 |
| Solventnaphtha leicht | 2,47 | 2,43 | 2,05 | 1,63 |
| 4,12-Di-n-butyl-1,7,9,15-tetraoxa-4,12-diaza-8-stannaspiro[7.7]pentadecan | | | 0,47 | 0,94 |
| Dibutylzinndilaurat | | 0,05 | | |
| 1-Methoxypropylacetat-2 / Solventnaphtha light (1:1) | <u>10,33</u> | <u>10,33</u> | <u>10,33</u> | <u>10,33</u> |
| Gesamt | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |
| Festkörpergehalt | 54,5% | 54,5% | 54,5% | 54,5% |

Legende: latKat: thermolatenter Katalysator; DBTL=Dibutylzinndilaurat.

- 5 Die Prüflacke wurden auf Silizium-Plättchen (=Probenkörper) appliziert und unmittelbar nach der Applikation mit einem FT-IR Spektrometer (Vector 33 mit HTS-XT Mikrotitermodul für Transmissionsmessungen der Fa. Bruker) vermessen. Danach wurden die Probenkörper in einem Umluft-Lacktrockenschrank 30 Minuten bei 100 °C getrocknet und dann unmittelbar nach dem Einbrennprozess und nach definierten Lagerungszeiträumen erneut vermessen. Zur Charakterisierung der Reaktionskinetik wurde die Intensität des NCO-Peaks (bei Wellenzahl 2274 cm⁻¹) verfolgt,
- 10 wobei die erste Messung nach Mischung der Komponenten und der Applikation als Ausgangswert auf 100% gesetzt wird. Alle weiteren Messungen (nach Temperaturbehandlung und/oder Lagerung) werden dann relativ zum Ausgangswert berechnet. Die Ergebnisse (Relative Änderung der Intensität der NCO-Peaks in %) sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

| | System ohne Kat | 500ppm Sn aus DBTL | 500 ppm Sn aus latKat | 1000 ppm Sn aus latKat | System ohne Kat (140°C 30 Min.) |
|-----------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------|
| nach Applikation | 100,0% | 100,0% | 100,0% | 100,0% | 100,0% |
| nach Trocknung 30 Min 100°C | 33,5% | 17,9% | 20,9% | 10,3% | 12,5% |
| nach 1h Normklima | 31,2% | 16,8% | 19,4% | 9,5% | 12,2% |
| Nach 24h Normklima | 23,6% | 13,9% | 14,8% | 7,9% | 11,0% |
| nach Alterung 16h 60°C | 1,5% | 1,2% | 0,7% | 0,4% | 3,0% |

Legende: latKat: thermolatenter Katalysator; Kat= Katalysator; DBTL=Dibutylzinndilaurat.

Die Auswertungen zeigen, dass ein Standardsystem unter heutigen Prozessbedingungen (Trocknung 30 Minuten bei 140 °C) unmittelbar nach dem Einbrennprozess ca. 12% Rest-NCO aufweist und mit diesem Vernetzungsgrad die Anforderungen an z.B. Chemikalienfestigkeit und Kratzfestigkeit aufweisen würde. Das gleiche Klarlacksystem ohne Katalysator zeigt nach einer Trocknung von 30 Minuten bei 100 °C noch ca. 34% Rest-NCO und würde diese Anforderungen nicht erfüllen. Dies deutet darauf hin, dass Niedertemperatur-Klarlacke ohne entsprechende thermolatente Katalyse nicht ausreichend vernetzen. Dagegen konnte mit dem thermolatent katalysierten Klarlacksystem der geforderte Rest-NCO-Gehalt von 12% erzielt bzw. sogar noch unterschritten werden.

Haftungsversuche

Die Haftung des mehrschichtigen Lackaufbaus auf einem PC/ABS-Blend (Bayblend T85 XF) wurde untersucht. Hierzu wurde ein wässriger Basislack, schwarz, hergestellt, für den die Komponenten nacheinander eingewogen, vermischt und, wie in der Rezeptur angegeben, mit einem Dissolver mit Dispergierscheibe entsprechend dispergiert wurden.

| | |
|------------------------------|----------|
| | 4 |
| I.) Setaqua 6803, Lieferform | 25,72 |

| | | |
|--|-------|----------------------|
| Bayhydrol UA 2856 XP, Lieferform | | 13,23 |
| Bayhydrol UH 2606, Lieferform | | 13,23 |
| Dimethylethanolamin, 10%ig in vollentsalztem H ₂ O (für pH 8-8,5) | | 4,15 |
| 2-Ethyl-1-hexanol | | 2,47 |
| BYK 347, Lieferform | | 0,15 |
| BYK 345, Lieferform | | 0,15 |
| BYK 011, Lieferform | | 1,30 |
| Byketol AQ, Lieferform | | 2,44 |
| n-Butanol | | 0,12 |
| Pigment-Paste, schwarz, bestehend aus: | | 5,50 |
| Setaqua B E 270, Lieferform | 10,40 | |
| vollentsalztes Wasser | 41,60 | |
| Borchi Gen 0851, Lieferform | 32,00 | |
| Colour Black FW 200 | 16,00 | |
| Solus 3050, 20%ig in Butylglykol / vollentsalztem Wasser / DMEA (50,00 / 28,58 / 1,42) | | 1,54 |
| Rheovis AS 1130, Lieferform | | 1,03 |
| Vollentsalztes Wasser | | 7,20 |
| 30 min. bei ca. 10,5 m/s dispergieren | | |
| II.) Vollentsalztes Wasser | | 21,77 |
| Gesamteinwaage | | <u>100,00</u> |
| Festkörpergehalt bei Spritzviskosität | | 18,9% |
| Auslaufzeit, DIN-Becher, 4mm | | 30 s |
| pH-Wert | | ca. 8,3 |

Die Klarlack-Prüfrezepturen wurden so berechnet, dass das Polyol 10% im Überschuss vorliegt. Die Zugabemenge des Verlaufsmittels wurde auf den Festharzanteil berechnet. Die Katalysatormenge wurde in „ppm Zinn bezogen auf den Festharzanteil des Polyisocyanates“ berechnet. Die Herstellung der Beschichtungsmittel erfolgte indem die Bindemittel mit den Additiven gemischt und bei Raumtemperatur verrührt wurden. Als Lösemittel wurde 1-Methoxypropylacetat-2 / Sol-

ventnaphtha light (1:1) verwendet. Die Lösungsmittelmengen wurden so gewählt, dass die Festkörper gleich waren.

| | 18 | 19 | 20 | 21 |
|--|---------------|------------------|-------------------|---------------------|
| A.) Setalux 1774 SS-65, Lieferform | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| BYK-331, Lieferform | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Dibutylzinndilaurat, 10%ig in MPA | | 0,90 | 1,79 | |
| 1-Methoxypropylacetat-2 / Solventnaphtha light (1:1) | 27,22 | 26,47 | 25,73 | 26,59 |
| | | | | |
| B.) Desmodur N 3390 BA, Lieferform | 37,44 | 37,44 | 37,44 | 37,44 |
| 4,12-Di-n-butyl-2,6,10,14-tetramethyl-1,7,9,15-teraoxa-4,12-diaza-8-stannaspiro[7.7]pentadecan, 16,2% ige Lieferform In BA | | | | 0,86 |
| Gesamteinwaage | 164,91 | 165,06 | 165,21 | 165,14 |
| Festkörpergehalt | 60,0% | 60,0% | 60,0% | 60,0% |
| Gehalt an Zinn bezogen auf Festharzanteil des Polyisocyanates | --- | 500 ppm aus DBTL | 1000 ppm aus DBTL | 1000 ppm aus latKat |

Legende: latKat: thermolatenter Katalysator; DBTL=Dibutylzinndilaurat.

- 5 Für die Versuche wurde der Basislack mittels 50 µm-Spiralraketel auf einer Bayblend T85 XF -Platte aufgezogen und 10 min. bei 80 °C in einem Umluft-Lackrockenschrank getrocknet. Unmittelbar nach dem Abkühlen (20 min. Raumtemperatur) wurde dann der zu prüfende Klarlack ebenfalls mittels 50 µm-Spiralraketel, auf den Basislack aufgebracht, 10 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet und dann 30 min bei 100 °C in einem Umluft-Lackrockenschrank eingebrannt. Vor der Haftungsprüfung wurde das Plattenmaterial noch 16 Stunden bei 60 °C gealtert. Die Schichtdicken des Basislackes und der Klarlacke sind in allen Versuchsaufbauten identisch (Schichtdicken der Basislacke: 12 µm-13 µm, Schichtdicken der Klarlacke: 30-34 µm).

- 15 Für den Haftungsversuch wurde das beschichtete Plattenmaterial 1 h in 95 °C bis 98 °C heißem Wasser gelagert und anschließend 4 Stunden bei Normklima regeneriert. Dann wurde mittels Gitterschnitt mit Mehrschneidenmesser nach DIN EN ISO 2109 (Klingenabstand 1 mm und 2 mm) die Haftung geprüft. Lose Partikel wurden mit Klebeband der Marke "Scotch Pressure Sensitive Tape" von 3M entfernt, welches mittels Daumnagel auf das Schnittgitter aufgerieben und ruckartig möglichst senkrecht nach oben von der Beschichtung abgezogen wurde. Das Schadensbild wurde

mit einer Lupe abgemustert und anhand der in der DIN-Norm abgebildeten Schnittbilder bewertet. GT 0 bedeutet, dass die Schnittbilder vollkommen glatt sind und dass keine Teilstücke abgeplatzt sind.

5 Anschließend wurde an anderer Stelle der sogenannte Coin-Test durchgeführt. Hierzu wurde mit einer Münze mit scharfer Kante der Lack bis auf den Kunststoffuntergrund angekratzt und dann die freigelegten Oberflächen mit einer Lupe beurteilt. Der Kraftaufwand ist so zu wählen, dass die Münze in den Lack bis auf den Untergrund eindringt, so dass nach dem Herausziehen der Münze in jedem Fall der Untergrund sichtbar wird. Auswertung: „iO“ bedeutet, dass keine glänzenden Flächen freigelegt wurden, was auf eine gute (Zwischenschicht)-Haftung hinweist, „biO“ bedeutet, dass kleine glänzende Flächen freigelegt wurden, „niO“ weist auf eine großflächige Delamination hin.

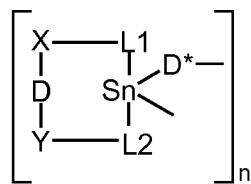
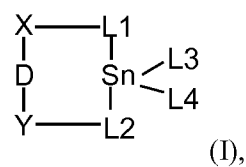
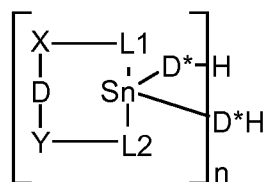
| | 18 | 19 | 20 | 21 |
|---|-----------|-----------------|------------------|--------------------|
| Gehalt an Zinn bezogen auf Festharzanteil des Polyisocyanates | --- | 500ppm aus DBTL | 1000ppm aus DBTL | 1000ppm aus latKat |
| Haftung nach Kochtest | | | | |
| Gitterschnitt 1mm Abstand | GT 0 | GT 0 | GT 0 | GT 0 |
| Gitterschnitt 2mm Abstand | GT 0 | GT 0 | GT 0 | GT 0 |
| Coin-Test | niO | niO-biO | biO | iO |

Legende: latKat: thermolatenter Katalysator; DBTL=Dibutylzinn-dilaurat.

15 Im Gitterschnittversuch zeigten alle Systeme eine sehr gute Haftung. Im Coin-Test fiel das unkatalysierte System durch, da der Vernetzungsvorgang noch nicht abgeschlossen war und das System keine ausreichende Filmhärte aufwies. Das System mit thermolatentem Härter zeigte eine sehr gute Zwischenhaftung, die Systeme mit DBTL zeigten die erwarteten Nachteile, die durch eine geringere NCO-Migration zu erwarten sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Lackaufbaus, umfassend die folgenden Schritte:
 - a) Bereitstellen eines Substrats;
 - 5 b) Aufbringen mindestens einer Basislackschicht, wobei die Basislackschicht im Wesentlichen frei von Melamin und seinen Derivaten ist;
 - c) Aufbringen mindestens einer Klar- und/oder Decklackschicht, umfassend mindestens ein Polyisocyanat, mindestens eine NCO-reaktive Verbindung und mindestens einen thermolatenten Katalysator;
 - 10 d) Abwarten für mindestens 30 s nach Schritt c), sodass sich ein Film bilden kann;
 - e) Aushärten des mehrschichtigen Lackaufbaus unter Wärmezufuhr.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat Metall umfasst.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Basislackschicht mindestens eine NCO-reaktive Verbindung umfasst.
- 15 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Basislackschicht und/oder die Klar- und/oder Decklackschicht als NCO-reaktive Verbindung eine Polyhydroxyverbindung enthält.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Klar- und/oder Decklackschicht als Polyisocyanat ein aliphatisches und/oder cyclo-aliphatisches
20 Polyisocyanat enthält.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Klar- und/oder Decklackschicht als Polyisocyanat ein Derivat des Hexamethylendiisocyanats und/oder des Pentamethylendiisocyanats enthält.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Klar- und/oder Decklackschicht als Polyisocyanat ein Hexamethylendiisocyanat-Trimer und/oder
25 ein Pentamethylendiisocyanat-Trimer enthält.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Klar- und/oder Decklackschicht eingesetzte thermolatente Katalysator zyklische Zinnverbindungen der Formel I, II oder III oder deren Mischungen umfasst:

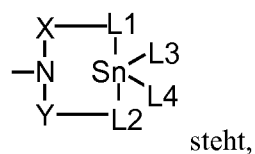
(II), mit $n > 1$,(III), mit $n > 1$,

wobei gilt:

5 D steht für -O-, -S- oder -N(R1)-

wobei R1 für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten, aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten kann, oder für Wasserstoff oder den Rest

10

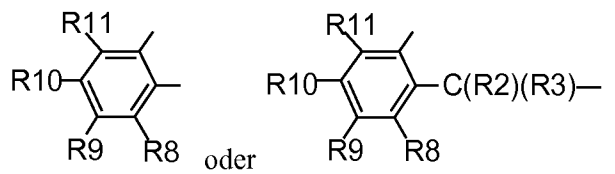


oder R1 und L3 zusammen für -Z-L5- stehen;

D* steht für -O- oder -S-;

X, Y und Z stehen für gleiche oder unterschiedliche Reste ausgewählt aus Alkylenresten der Formeln -C(R2)(R3)-, -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)- oder -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-C(R6)(R7)- oder ortho-Arylenresten der Formeln

15



5 wobei R2 bis R11 unabhängig voneinander für gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische oder gegebenenfalls substituierte, aromatische oder araliphatische Reste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen, die gegebenenfalls Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten können, oder für Wasserstoff stehen;

L1, L2 und L5 stehen unabhängig voneinander für -O-, -S-, -OC(=O)-, -OC(=S), -SC(=O)-, -SC(=S)-, -OS(=O)₂O-, -OS(=O)₂- oder -N(R12)-,

10 wobei R12 für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten, aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen steht, der gegebenenfalls Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten kann, oder für Wasserstoff steht;

15 L3 und L4 stehen unabhängig voneinander für -OH, -SH, -OR13, -Hal, -OC(=O)R14, -SR15, -OC(=S)R16, -OS(=O)₂OR17, -OS(=O)₂R18 oder -NR19R20, oder L3 und L4 zusammen stehen für -L1-X-D-Y-L2-,

20 wobei für R13 bis R20 unabhängig voneinander für gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische oder gegebenenfalls substituierte, aromatische oder araliphatische Reste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen, die gegebenenfalls Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten können, oder für Wasserstoff stehen.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Aushärten in Schritt e) bei einer Substrattemperatur von unter 120 °C erfolgt.

25 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Aushärten in Schritt e) in weniger als 45 Minuten im Wesentlichen abgeschlossen ist.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Restisocyanatgehalt nach dem Aushärten in Schritt e) weniger als 20% bezogen auf den Isocyanatgehalt des Polyisocyanats in Schritt c) beträgt.

12. Mehrschichtiger Lackaufbau, erhältlich durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
13. Verwendung eines mehrschichtigen Lackaufbaus gemäß Anspruch 12 zur Beschichtung eines Substrats
- 5 14. Substrat, beschichtet mit einem mehrschichtigen Lackaufbau gemäß Anspruch 12, wobei das Substrat eine Karosserie, insbesondere von einem Fahrzeug, oder deren Teile sein kann.
15. Substrat gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Karosserie oder deren Teile einen oder mehrere der Werkstoffe ausgewählt aus Metall, Kunststoff oder deren Mischungen umfasst.
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/078160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B05D7/00 B05D3/02
 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)
 B05D

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. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | US 5 626 917 A (BROCK THOMAS [DE] ET AL) 6 May 1997 (1997-05-06) claims; examples 2,4 | 1-15 |
| Y | WO 2014/048854 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 3 April 2014 (2014-04-03) claims | 1-15 |
| | ----- -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

| | |
|---|---|
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|---|---|

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 21 February 2017 | Date of mailing of the international search report 01/03/2017 |
|--|---|

| | |
|--|---|
| 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 Slembrouck, Igor |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/078160

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>WO 2009/086026 A1 (DU PONT [US]; VAES ANN [BE]; FEY THOMAS [DE]) 9 July 2009 (2009-07-09) page 14, line 4 - line 6 page 15, line 8 - line 24 page 17, line 3 - line 6 page 17, line 28 - line 29 page 18, line 5 - line 13 page 20, line 27 - line 31 claims; examples page 30, line 1 - line 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1,12-14 |
| A | <p>EP 2 647 679 A1 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 9 October 2013 (2013-10-09) paragraphs [0029], [0071]; claims 1,8; examples</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1,12-14 |
| A | <p>EP 1 535 972 A1 (DU PONT [US]) 1 June 2005 (2005-06-01) paragraphs [0054] - [0057], [0060], [0063]; claims; examples 1,2,4</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1,12-14 |
| A | <p>WO 2014/048879 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 3 April 2014 (2014-04-03) claims</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1,8, 12-14 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|---|
| International application No PCT/EP2016/078160 |
|---|

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|-------------------------------|
| US 5626917 | A | 06-05-1997 | AT 158333 T 15-10-1997 |
| | | | CA 2141191 A1 08-12-1994 |
| | | | DE 4317861 C1 24-11-1994 |
| | | | DK 0656924 T3 27-10-1997 |
| | | | EP 0656924 A1 14-06-1995 |
| | | | ES 2108464 T3 16-12-1997 |
| | | | GR 3024946 T3 30-01-1998 |
| | | | JP H08501825 A 27-02-1996 |
| | | | US 5626917 A 06-05-1997 |
| | | | WO 9428076 A1 08-12-1994 |
| | | | |
| WO 2014048854 | A1 | 03-04-2014 | CN 104640897 A 20-05-2015 |
| | | | EP 2900717 A1 05-08-2015 |
| | | | US 2015252138 A1 10-09-2015 |
| | | | WO 2014048854 A1 03-04-2014 |
| | | | |
| WO 2009086026 | A1 | 09-07-2009 | CA 2707974 A1 09-07-2009 |
| | | | EP 2222763 A1 01-09-2010 |
| | | | US 2010272886 A1 28-10-2010 |
| | | | WO 2009086026 A1 09-07-2009 |
| | | | |
| EP 2647679 | A1 | 09-10-2013 | EP 2647679 A1 09-10-2013 |
| | | | JP 5309273 B1 09-10-2013 |
| | | | JP WO2013031976 A1 23-03-2015 |
| | | | WO 2013031976 A1 07-03-2013 |
| | | | |
| EP 1535972 | A1 | 01-06-2005 | EP 1535972 A1 01-06-2005 |
| | | | US 2005112286 A1 26-05-2005 |
| | | | |
| WO 2014048879 | A1 | 03-04-2014 | CN 104640896 A 20-05-2015 |
| | | | EP 2900716 A1 05-08-2015 |
| | | | US 2015240024 A1 27-08-2015 |
| | | | WO 2014048879 A1 03-04-2014 |
| | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B05D7/00 B05D3/02
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B05D

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. |
|------------|---|--------------------|
| Y | US 5 626 917 A (BROCK THOMAS [DE] ET AL) 6. Mai 1997 (1997-05-06) Ansprüche; Beispiele 2,4 ----- | 1-15 |
| Y | WO 2014/048854 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 3. April 2014 (2014-04-03) Ansprüche ----- -/-- | 1-15 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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

21. Februar 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/03/2017

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

Slembrouck, Igor

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | WO 2009/086026 A1 (DU PONT [US]; VAES ANN [BE]; FEY THOMAS [DE]) 9. Juli 2009 (2009-07-09) Seite 14, Zeile 4 - Zeile 6 Seite 15, Zeile 8 - Zeile 24 Seite 17, Zeile 3 - Zeile 6 Seite 17, Zeile 28 - Zeile 29 Seite 18, Zeile 5 - Zeile 13 Seite 20, Zeile 27 - Zeile 31 Ansprüche; Beispiele Seite 30, Zeile 1 - Zeile 2 ----- | 1,12-14 |
| A | EP 2 647 679 A1 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 9. Oktober 2013 (2013-10-09) Absätze [0029], [0071]; Ansprüche 1,8; Beispiele ----- | 1,12-14 |
| A | EP 1 535 972 A1 (DU PONT [US]) 1. Juni 2005 (2005-06-01) Absätze [0054] - [0057], [0060], [0063]; Ansprüche; Beispiele 1,2,4 ----- | 1,12-14 |
| A | WO 2014/048879 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 3. April 2014 (2014-04-03) Ansprüche ----- | 1,8, 12-14 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/078160

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5626917 | A | 06-05-1997 | AT 158333 T 15-10-1997 |
| | | | CA 2141191 A1 08-12-1994 |
| | | | DE 4317861 C1 24-11-1994 |
| | | | DK 0656924 T3 27-10-1997 |
| | | | EP 0656924 A1 14-06-1995 |
| | | | ES 2108464 T3 16-12-1997 |
| | | | GR 3024946 T3 30-01-1998 |
| | | | JP H08501825 A 27-02-1996 |
| | | | US 5626917 A 06-05-1997 |
| | | | WO 9428076 A1 08-12-1994 |
| ----- | | | |
| WO 2014048854 | A1 | 03-04-2014 | CN 104640897 A 20-05-2015 |
| | | | EP 2900717 A1 05-08-2015 |
| | | | US 2015252138 A1 10-09-2015 |
| | | | WO 2014048854 A1 03-04-2014 |
| ----- | | | |
| WO 2009086026 | A1 | 09-07-2009 | CA 2707974 A1 09-07-2009 |
| | | | EP 2222763 A1 01-09-2010 |
| | | | US 2010272886 A1 28-10-2010 |
| | | | WO 2009086026 A1 09-07-2009 |
| ----- | | | |
| EP 2647679 | A1 | 09-10-2013 | EP 2647679 A1 09-10-2013 |
| | | | JP 5309273 B1 09-10-2013 |
| | | | JP WO2013031976 A1 23-03-2015 |
| | | | WO 2013031976 A1 07-03-2013 |
| ----- | | | |
| EP 1535972 | A1 | 01-06-2005 | EP 1535972 A1 01-06-2005 |
| | | | US 2005112286 A1 26-05-2005 |
| ----- | | | |
| WO 2014048879 | A1 | 03-04-2014 | CN 104640896 A 20-05-2015 |
| | | | EP 2900716 A1 05-08-2015 |
| | | | US 2015240024 A1 27-08-2015 |
| | | | WO 2014048879 A1 03-04-2014 |
| ----- | | | |