

(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

10. Januar 2013 (10.01.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/004820 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 5/02 (2006.01) B05D 7/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01) C09D 7/00 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

97535 Rüttschenhausen (DE). **SCHAD, Matthias**
[DE/DE]; Maingasse 5, 97084 Würzburg (DE).

(74) **Anwalt: LEIFERT & STEFFAN**; Postfach 10 40 09,
40031 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/063289

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juli 2012 (06.07.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

61/504,718 6. Juli 2011 (06.07.2011) US

11172816.8 6. Juli 2011 (06.07.2011) EP

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF COATINGS GMBH** [DE/DE];
Glasuritstraße 1, 48165 Münster (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **MATURA, Michael**
[DE/DE]; Am unteren See 7, 97318 Kitzingen (DE).
STEINMETZ, Bernhard [DE/DE]; Zum Schnellert 19,

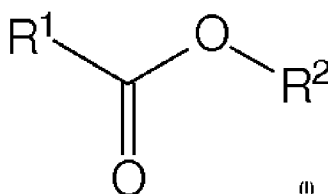
(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
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, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING A COLOURING AND/OR EFFECT-GIVING MULTILAYER PAINT FINISH

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FARB- UND/ODER EFFEKTGEBENDEN
MEHRSCHICHTIGEN LACKIERUNG



(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for producing a colouring and/or effect-giving multilayer paint finish, in which (1) a pigmented aqueous basecoat is applied to a substrate, (2) a polymer film is formed from the coat applied in stage (1), (3) a clearcoat is applied to the resultant basecoat layer and then (4) the basecoat layer is cured together with the clearcoat layer. The method according to the invention is characterized in that, in stage (1), a pigmented aqueous basecoat is used that contains at least one ester that is characterized by the following structure: (formula I), wherein R¹ is selected from the group ethylpropyl and isopropyl and R² is a radical having C₂ to C₈. In this case, the at least one ester is used in an amount of 0.1 to 5% by weight, based on the total weight of the aqueous basecoat applied in stage (1). In addition, the invention relates to the corresponding coats and to the use of the esters in pigmented aqueous coats.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/004820 A1



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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer färb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierung, bei dem (1) ein pigmentierter wässriger Basislack auf ein Substrat aufgebracht wird, (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird, (3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend (4) die Basislackschicht zusammen mit der Klarlackschicht gehärtet wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, der mindestens einen Ester enthält, der durch folgende Struktur gekennzeichnet wird: (Formel I), wobei R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethyl- und *iso*-Propyl und R^2 einen Rest mit C_2 bis C_8 darstellt. Dabei wird der mindestens eine Ester in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in Stufe (1) aufgetragenen wässrigen Basislacks eingesetzt. Zudem betrifft die Erfindung die entsprechenden Lacke sowie die Verwendung der Ester in pigmentierten wässrigen Lacken.

Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierung, bei dem

10

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

15

Die Erfindung betrifft außerdem pigmentierte wässrige Basislacke, die zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierungen geeignet sind.

20

Das oben beschriebene Verfahren ist bekannt (vgl. z.B. die deutsche Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 17, Zeile 37, bis Seite 19, Zeile 22, oder das deutsche Patent DE 100 43 405 C1, Spalte 3, Absatz [0018], und Spalte 8, Absatz [0052], bis Spalte 9, Absatz [0057], in Verbindung mit Spalte 6, Absatz [0039], bis Spalte 8, Absatz [0050]) und wird beispielsweise in großem Umfang sowohl für die Erstlackierung (OEM) als auch für die Reparaturlackierung von

25

Automobilkarossen eingesetzt.

30

Mit dem in Rede stehenden sogenannten basecoat/clearcoat-Verfahren werden im Nass-in-nass Verfahren farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierungen erhalten. Bei diesen Lackierungen treten häufig als kleinste Löcher in der Klar- und Basislackschicht sichtbare Nadelstiche auf.

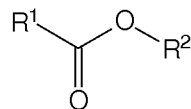
Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht somit in der Bereitstellung eines Verfahrens der oben beschriebenen Art mit dem farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierungen erhältlich sind, die gegenüber den

Lackierungen des Standes der Technik verbessert sind. Die Lackierungen sollen insbesondere keine oder nur sehr wenige Nadelstiche und/oder eine erhöhte Nadelstichgrenze aufweisen. Als Nadelstichgrenze wird die Trockenschichtdicke der Basislackschicht bezeichnet, ab der Nadelstiche auftreten.

5

Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, dass in Stufe (1) des oben beschriebenen basecoat/clearcoat-Verfahrens ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, der mindestens einen Ester enthält, der durch folgende Struktur gekennzeichnet wird:

10



15

wobei R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethyl- und *iso*-Propyl und R² einen Rest mit C₂ bis C₈ darstellt. Dabei wird der mindestens eine Ester in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in Stufe (1) aufgetragenen wässrigen Basislacks, eingesetzt.

20

Die Erfindung betrifft auch die oben beschriebenen, in Stufe (1) des basecoat/clearcoat-Verfahrens einsetzbaren pigmentierten wässrigen Lacke.

25

In Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens können im Prinzip alle bekannten wässrigen Basislacke eingesetzt werden, wenn sie wenigstens einen der oben definierten Ester in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Basislacks, enthalten. Basislacke werden dann als „wässrig“ bezeichnet, wenn sie 30 bis 70 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks enthalten. Die Begriffe „wässriger Basislack“ und „Wasserbasislack“ werden in dieser Anmeldung als gleichbedeutende Begriffe verwendet.

30

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke enthalten farb- und/oder effektgebende Pigmente. Solche Farbpigmente und Effektpigmente sind dem Fachmann bekannt und werden beispielsweise in Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 176 und 451,

beschrieben. Der Anteil der Pigmente kann beispielsweise im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks, liegen.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Basislacke eingesetzt, die als Bindemittel physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel enthalten. Besonders bevorzugt ist als Bindemittel mindestens ein gesättigtes oder ungesättigtes Polyurethanharz enthalten. Derartige Polyurethanharz enthaltende Lacke können ebenfalls üblicherweise physikalisch,
10 thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet werden.

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

15

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „thermische Härtung“ die durch Hitze initiierte Vernetzung einer Lackschicht, bei der in dem zugrunde liegenden Lack entweder ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel oder aber selbstvernetzende Bindemittel angewandt werden. Das Vernetzungsmittel enthält
20 reaktive funktionelle Gruppen, die zu den in den Bindemitteln vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen komplementär sind. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder autoreaktiven funktionellen Gruppen, d.h. Gruppen, die mit Gruppen derselben Art reagieren, bereits in den Bindemittelmolekülen vorhanden, liegen
25 selbstvernetzende Bindemittel vor. Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen und autoreaktiver funktioneller Gruppen sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 665 A1, Seite 7, Zeile 28 bis Seite 9, Zeilen 24 bekannt.

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

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

- 5 In der vorliegenden Erfindung sind Basislacke bevorzugt, die thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung, also mittels „Dual Cure“, härtbar sind. Insbesondere sind solche Basislacke bevorzugt, die als Bindemittel ein Polyurethanharz und als Vernetzungsmittel ein Aminoplastharz oder ein blockiertes oder unblockiertes Polyisocyanat, bevorzugt ein Aminoplastharz, enthalten. Unter
10 den Aminoplastharzen sind insbesondere Melaminharze bevorzugt.

Das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz kann ionisch und/oder nicht ionisch hydrophil stabilisiert sein. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist das Polyurethanharz ionisch hydrophil stabilisiert. Die bevorzugten
15 Polyurethanharze sind linear oder enthalten Verzweigungen. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein mit olefinisch ungesättigten Monomeren verbundenes Polyurethanharz. Vorzugsweise werden als olefinisch ungesättigte Monomere Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen-haltige Monomere an das Polyurethanharz (A) gebunden, wodurch Polyurethan(meth)acrylate entstehen. Ganz besonders
20 bevorzugt ist das Polyurethanharz ein Polyurethan(meth)acrylat. Das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz ist physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Insbesondere ist es thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Besonders bevorzugt umfasst das Polyurethanharz reaktive funktionelle Gruppen, durch die eine Fremdvernetzung möglich ist.

25

Geeignete gesättigte oder ungesättigte Polyurethanharze werden beispielsweise beschrieben in

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A1, Spalte 1, Zeilen 29 bis 49
30 und Spalte 4, Zeile 23 bis Spalte 11, Zeile 5,
- der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 4, Zeile 19 bis Seite 13, Zeile 48,

- der europäischen Patentanmeldung EP 0 228 003 A1, Seite 3, Zeile 24 bis Seite 5, Zeile 40,
- der europäischen Patentanmeldung EP 0 634 431 A1, Seite 3, Zeile 38 bis Seite 8, Zeile 9, oder
- der internationalen Patentanmeldung WO 92/15405, Seite 2, Zeile 35 bis Seite 10, Zeile 32.

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

15 Als Alkohol-Komponente für die Herstellung der Polyurethanharze werden bevorzugt die dem Fachmann bekannten, gesättigten und ungesättigten höhermolekularen und niedermolekularen Polyole sowie gegebenenfalls auch Monoalkohole in untergeordneten Mengen eingesetzt. Als niedermolekulare Polyole werden insbesondere Diole und in untergeordneten Mengen Triole zur Einführung von

20 Verzweigungen eingesetzt. Beispiele geeigneter höhermolekularer Polyole sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte Polyesterpolyole und/oder Polyetherpolyole. Insbesondere werden als höhermolekulare Polyole Polyesterpolyole, insbesondere solche mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 g/mol (gemessen mittels Gelpermeationschromatographie gegen einen

25 Polystyrolstandard), eingesetzt.

Zur hydrophilen Stabilisierung beziehungsweise zur Erhöhung der Dispergierbarkeit in wässrigem Medium kann das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz bestimmte ionische Gruppen und/oder Gruppen, die in ionische Gruppen überführt werden

30 können (potentiell ionische Gruppen), enthalten. Solche Polyurethanharze werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ionisch hydrophil stabilisierte Polyurethanharze bezeichnet. Ebenfalls enthalten sein können nicht ionische hydrophil modifizierende Gruppen. Bevorzugt sind aber die ionisch hydrophil

stabilisierten Polyurethane. Genauer handelt es sich bei den modifizierenden Gruppen entweder um

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

oder

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

und/oder

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

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

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

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

- 5 Die ionisch hydrophilen Modifizierungen können durch Monomere, welche die (potentiell) ionischen Gruppen enthalten, in das Polyurethanharz eingeführt werden. Die nicht-ionischen Modifizierungen werden beispielsweise durch den Einbau von Poly(ethylen)oxid-Polymeren als laterale oder endständige Gruppen der Polyurethanmoleküle eingeführt. Die hydrophilen Modifizierungen werden
10 beispielsweise über Verbindungen eingeführt, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe, vorzugsweise mindestens eine Hydroxygruppe, enthalten. Zur Einführung der ionischen Modifizierung können Monomere eingesetzt werden, die neben den modifizierenden Gruppen mindestens eine Hydroxygruppe enthalten. Zur Einführung der nicht-ionischen Modifizierungen werden bevorzugt die
15 dem Fachmann bekannten Polyetherdiole und/oder Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole eingesetzt.

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

Die beschriebenen Seitenketten werden bevorzugt nach der Herstellung einer Polyurethanharz-Primärdispersion in das Polymer eingeführt. In diesem Fall kann das in der Primärdispersion vorliegende Polyurethanharz seiten- und/oder endständige olefinisch ungesättigte Gruppen enthalten, über die dann die Pfpfropfpolymerisation mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen verläuft. Das zu pfpfropfende Polyurethanharz kann also ein ungesättigtes Polyurethanharz (A) sein. Bei der Pfpfropfpolymerisation handelt es sich dann um eine radikalische Polymerisation olefinisch ungesättigter Reaktionspartner. Möglich ist beispielsweise auch, dass die zur Pfpfropfpolymerisation eingesetzten olefinisch ungesättigten Verbindungen mindestens eine Hydroxygruppe enthalten. Dann kann auch zunächst eine Anbindung der olefinisch ungesättigten Verbindungen über diese Hydroxygruppen durch Reaktion mit freien Isocyanatgruppen des Polyurethanharzes erfolgen. Diese Anbindung findet anstelle oder neben der radikalischen Reaktion der olefinisch ungesättigten Verbindungen mit den gegebenenfalls vorhandenen seiten- und/oder endständigen olefinisch ungesättigten Gruppen des Polyurethanharzes statt. Danach folgt dann wieder die Pfpfropfpolymerisation über radikalische Polymerisation wie sie weiter oben beschrieben wurde. Erhalten werden jedenfalls mit olefinisch ungesättigten Verbindungen, vorzugsweise olefinisch ungesättigten Monomeren, gepfropfte Polyurethanharze.

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

- Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure oder anderer alpha, beta -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
- (Meth)acrylsäurealkylester und/oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- Ethylenisch ungesättigte Monomere, enthaltend mindestens eine Säuregruppe, insbesondere genau eine Carboxylgruppe, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure,
- Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen,

- Umsetzungsprodukte aus (Meth)acrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- Weitere ethylenisch ungesättigte Monomere wie Olefine (beispielsweise Ethylen), (Meth)acrylsäureamide, vinylaromatische Kohlenwasserstoffe (beispielsweise Styrol), Vinylverbindungen wie Vinylchlorid und/oder Vinylether wie Ethylvinylether.

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

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

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

Das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz kann ein selbst- und/oder fremdvernetzendes Bindemittel sein. Bevorzugt umfasst das Polyurethanharz reaktive funktionelle Gruppen, durch die eine Fremdvernetzung möglich ist. In diesem Fall ist in dem pigmentierten wässrigen Basislack bevorzugt mindestens ein Vernetzungsmittel enthalten. Insbesondere handelt es sich bei den reaktiven funktionellen Gruppen, durch die eine Fremdvernetzung möglich ist, um Hydroxygruppen. Besonders vorteilhaft sind im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens polyhydroxyfunktionelle Polyurethanharze einsetzbar. Dies bedeutet,

dass das Polyurethanharz im Mittel mehr als eine Hydroxygruppe pro Molekül enthält.

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

Wenn die bevorzugt eingesetzten Basislacke als selbstvernetzende Systeme vorliegen, dann liegt der Polyurethanharzgehalt bei 50 bis 100 Gew.-% bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den filmbildenden Festkörper des Basislacks.

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

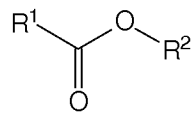
Im Falle von fremdvernetzenden Systemen liegt der Polyurethanharzgehalt zwischen 10 und 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 15 und 75 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf den filmbildenden Festkörper des Basislacks.

Das bevorzugt enthaltene Polyurethanharz besitzt vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 30000 g/mol, bevorzugt von 2000 bis 20000 g/mol. Es

besitzt zudem beispielsweise eine Hydroxylzahl von 0 bis 250 mg KOH/g, insbesondere aber von 20 bis 150 mg KOH/g. Die Säurezahl des Polyurethanharzes liegt bevorzugt bei 5 bis 200 mg KOH/g, insbesondere bei 10 bis 40 mg KOH/g. Die Hydroxylzahl wird nach DIN / ISO 4629, die Säurezahl gemäß DIN 53402 bestimmt.

5

Es ist erfindungswesentlich, dass die in Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten wässrigen Basislacke mindestens einen Ester enthalten, der durch die folgende Struktur gekennzeichnet wird:



10

wobei R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethyl- und *iso*-Propyl und R² einen Rest mit C₂ bis C₈ darstellt. Dabei wird der mindestens eine Ester in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 4,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in Stufe (1) aufgetragenen wässrigen Basislacks eingesetzt. Dabei kann einer der vorgenannten Ester oder eine Mischung der vorgenannten Ester eingesetzt werden.

15

Wenn der Gehalt an den erfindungsgemäß eingesetzten substituierten Estern oder an einem Gemisch der erfindungsgemäß eingesetzten Ester unter 0,1 Gew.-% liegt, wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe nicht gelöst. Liegt der Gehalt bei mehr als 5 Gew.-% treten Nachteile auf, wie z.B. eine Haftungsverschlechterung bei unterbrannten Aufbauten.

20

R² ist bevorzugt ein C₂-bis C₆-, besonders bevorzugt ein C₂- bis C₄-Rest. R¹ ist bevorzugt *iso*-Propyl. Der mindestens eine Ester wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus *iso*-Butyl-*iso*-butyrat, Ethyl-*iso*-butyrat, Propylpropionat und Butylpropionat, besonders bevorzugt *iso*-Butyl-*iso*-butyrat und Ethyl-*iso*-butyrat.

25

Bevorzugt ist zudem ein Verdicker enthalten. Als Verdicker eignen sich anorganische Verdicker aus der Gruppe der Schichtsilikate. Neben den anorganischen Verdickern können jedoch auch ein oder mehrere organische Verdicker eingesetzt werden. Diese werden vorzugsweise gewählt aus der Gruppe bestehend aus

30

(Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt Viscalex HV30 (Ciba, BASF) und Polyurethanverdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt DSX ® 1550 der Firma Cognis. Als (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker werden solche bezeichnet, die neben Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch ein oder mehrere Acrylsäureester (das heißt Acrylate) und/oder ein oder mehrere Methacrylsäureester (das heißt Methacrylate) einpolymerisiert enthalten. Den (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdickern gemein ist, dass diese in alkalischem Medium, das heißt bei pH-Werten > 7 , insbesondere $> 7,5$ durch Salzbildung der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, das heißt durch die Bildung von Carboxylatgruppen einen starken Viskositätsanstieg zeigen. Werden (Meth)acrylsäureester eingesetzt, die aus (Meth)acrylsäure und einem C_1 - C_6 -Alkanol gebildet werden, so erhält man im wesentlichen nicht-assoziativ wirkende (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker, wie beispielsweise das oben genannte Viscalex HV30. Im Wesentlichen nicht-assoziativ wirkende (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker werden in der Literatur auch als ASE-Verdicker („Alkali Soluble/Swellable Emulsion“, alkalisch lösliche/quellbare Emulsion oder Dispersion) bezeichnet. Als (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker sind jedoch auch sogenannte HASE-Verdicker („Hydrophobically Modified Anionic Soluble Emulsions“, hydrophob modifizierte anionisch lösliche Emulsion oder Dispersion) einsetzbar. Diese werden erhalten, wenn als Alkanol anstelle oder zusätzlich zu den C_1 - C_6 -Alkanolen solche mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise 7 bis 30, oder 8 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. HASE-Verdicker wirken im Wesentlichen assoziativ verdickend. Die einsetzbaren (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker eignen sich aufgrund ihrer verdickenden Eigenschaften nicht als Bindemittel-Harze, sie fallen somit nicht unter die als Bindemittel bezeichneten physikalisch, thermisch oder thermisch und aktinisch härtbaren Bindemitteln und sind somit explizit verschieden von den Poly(meth)acrylat basierten Bindemitteln, die in den erfindungsgemäßen Basislackzusammensetzungen-Zusammensetzungen eingesetzt werden können. Als Polyurethanverdicker sind die in der Literatur als HEUR („Hydrophobically Modified Ethylene Oxide Urethane Rheology Modifiers“, hydrophob modifizierte Ethylenoxid-Urethan-Rheologieadditive) bezeichneten, assoziativ wirkenden Verdicker zu verstehen. Chemisch handelt es

sich hierbei um nichtionische verzweigte oder unverzweigte Blockcopolymere aus Polyethylenoxid-Ketten (manchmal auch Polypropylenoxid-Ketten), die über Urethanbindungen miteinander verknüpft sind und die endständige langkettige Alkyl- oder Alkylengruppen mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen tragen. Typische Alkylgruppen sind beispielsweise Dodecyl oder Stearyl-Gruppen, eine typische Alkenylgruppe ist beispielsweise eine Oleylgruppe, eine typische Arylgruppe ist die Phenylgruppe und eine typische alkylierte Arylgruppe ist beispielsweise eine Nonylphenylgruppe. Die Polyurethan-Verdicker eignen sich aufgrund ihrer verdickenden Eigenschaften und Struktur nicht als physikalisch, thermisch oder thermisch und physikalisch härtbare Bindemittel-Harze. Sie sind somit explizit verschieden von den Polyurethanen, die in den erfindungsgemäßen Basislack-Zusammensetzungen als Bindemittel eingesetzt werden können.

Der einzusetzende pigmentierte wässrige Basislack enthält bevorzugt zudem mindestens einen Polyester, insbesondere einen Polyester mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 g/mol. Entsprechende Polyester werden in DE 4009858 beschrieben.

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

Geeignete Zusatzstoffe der vorstehend genannten Art sind beispielsweise aus

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

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

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

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

Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Basislacke bei 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 10 bis 65 Gew.-% und insbesondere bevorzugt bei 15 bis
15 60 Gew.-%.

Unter Festkörpergehalt ist derjenige Gewichtsanteil zu verstehen, der unter festgelegten Bedingungen beim Eindampfen als Rückstand verbleibt. In der
20 vorliegenden Anmeldung wurde der Festkörper nach DIN EN ISO 3251 bestimmt. Die Messdauer betrug 60 min bei 125°C.

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

Die erfindungsgemäßen Basislacke können sowohl als Einkomponenten(1K), Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Systeme zur Anwendung kommen. Bevorzugt sind (1K)-Systeme.

30

In Einkomponenten(1K)-Systemen liegen Bindemittel und Vernetzungsmittel nebeneinander, d.h. in einer Komponente, vor. Voraussetzung hierfür ist, dass die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung miteinander vernetzen.

In Zweikomponenten(2K)-Systemen liegen beispielsweise Bindemittel und Vernetzungsmittel getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vor, die erst kurz vor der Applikation zusammengegeben werden. Diese Form wird dann
5 gewählt, wenn Bindemittel und Vernetzungsmittel bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren. Lacke dieser Art werden vor allem zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate, insbesondere in der Autoreparaturlackierung, angewandt.

10 Die Applikation des erfindungsgemäß eingesetzten pigmentierten wässrigen Basislacks auf ein Substrat kann in den im Rahmen der Automobilindustrie üblichen Schichtdicken im Bereich von beispielsweise 5 bis 100 Mikrometer, bevorzugt 5 bis 60 Mikrometer erfolgen. Dabei werden beispielsweise die bekannten Methoden wie Spritzen, Rakeln, Streichen, Giessen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen
15 angewendet. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heisssspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heisssspritzen.

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

Dann wird ein handelsüblicher Klarlack nach ebenfalls gängigen Methoden appliziert,
30 wobei die Schichtdicken wiederum in den gängigen Bereichen, beispielsweise 5 bis 100 Mikrometer, liegen. Solche Klarlacke sind dem Fachmann bekannt.

Nach der Applikation des Klarlacks kann dieser bei Raumtemperatur für beispielsweise 1 bis 60 Minuten abgelüftet und gegebenenfalls getrocknet werden.

Dann wird der Klarlack zusammen mit dem applizierten pigmentierten Basislack gehärtet. Dabei finden beispielsweise Vernetzungsreaktionen statt, wodurch eine erfindungsgemäße farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierung auf einem Substrat hergestellt wird. Die Härtung erfolgt bevorzugt thermisch oder
5 thermisch und mit aktinischer Strahlung bei Temperaturen von 80 bis 200 °C.

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

10

Gegenstand der Erfindung sind auch die entsprechenden Lacke und die Verwendung der in den erfindungsgemäßen Basislacken eingesetzten Ester bzw. Mischungen aus Estern zur Erhöhung der Nadelstichgrenze und/oder zur Verminderung der Nadelstichanzahl in wässrigen pigmentierten Lacken.

15

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert.

Beispiele

1. Herstellung eines silbernen Wasserbasislacks 1

- 5 Die in der Tabelle A unter „wässrige Phase“ aufgeführten Komponenten werden in der angegebenen Reihenfolge zu einer wässrigen Mischung zusammengerührt. Im nächsten Schritt wird aus den unter „organische Phase“ aufgeführten Komponenten eine organische Mischung hergestellt. Die organische Mischung wird zur wässrigen Mischung gegeben. Sodann wird 10 min lang gerührt und mit Hilfe von deionisiertem
- 10 Wasser und Dimethanolamin auf einen pH Wert von 8 und eine Spritzviskosität von 58 mPas bei einer Scherbelastung von 1000/sec, gemessen mit einem Rotations-Viskosimeter (Gerät Rheomat RM 180 der Firma Mettler-Toledo) bei 23°C, eingestellt.

15 **Tabelle A**

| Komponente | Gewichtsteile |
|--|---------------|
| Wässrige Phase | |
| 3%ige Na-Mg-Schichtsilikatlösung | 26 |
| Deionisiertes Wasser | 3 |
| Butylglykol | 1,75 |
| Polyurethanacrylat; hergestellt gemäß S. 7, Z. 55-S.8, Z. 23 der DE-A-4437535 | 4,5 |
| 20,5 Gew.-% ige Lösung DSX 1550 (Cognis) Rheologiemittel | 0,6 |
| Polyester; hergestellt gemäß Beispiel D, Spalte 16, Z. 37-59 der DE-A-4009858 | 3,2 |
| Tensid S (BASF) | 0,3 |
| Butylglykol | 0,55 |
| Cymel 203; Melaminformaldehydharz, erhältlich von Cytec | 4,1 |
| 10%iges Dimethylethanolamin in Wasser | 0,3 |
| Deionisiertes Wasser | 6 |
| Polyurethanacrylat; hergestellt gemäß S. 19, Z. 44-S. 20, Z. 7 der DE-A-19948004 | 20,4 |
| Tensid Surfynol® 104 der Firma Air Products (52%ig) | 1,6 |

| | |
|--|-----|
| Butylglykol | 0,5 |
| 3 Gew.-%ige wässrige Viscalex HV 30 Lösung; Rheologiemittel, erhältlich von BASF, in Wasser | 3,9 |
| Organische Phase | |
| Mischung zweier handelsüblicher Aluminiumpigmente, erhältlich von Firma Altana-Eckart | 6,2 |
| Butylglykol | 7,5 |
| Polyester; hergestellt gemäß Beispiel D, Spalte 16, Z. 37-59 der DE-A-4009858 | 5 |

Wasserbasislack E1:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E1 wurde der Wasserbasislack 1 mit 1,5 Gewichtsteilen von kommerziell erhältlichem *iso*-Butyl-*iso*-butyrat versetzt.

Wasserbasislack E2:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E2 wurde der Wasserbasislack 1 mit 1,5 Gewichtsteilen von kommerziell erhältlichem Ethyl-*iso*-butyrat versetzt.

Wasserbasislack E3:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E3 wurde der Wasserbasislack 1 mit 1,5 Gewichtsteilen von kommerziell erhältlichem Propylpropionat versetzt.

Wasserbasislack E4:

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E4 wurde der Wasserbasislack 1 mit 1,5 Gewichtsteilen von kommerziell erhältlichem Butylpropionat versetzt.

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Wasserbasislacke E1 – E4

| WBL | [Gew.-%] | Alkohol |
|-----|----------|--|
| E1 | 1,5 | <i>iso</i> -Butyl- <i>iso</i> -butyrat |
| E2 | 1,5 | Ethyl- <i>iso</i> -butyrat |
| E3 | 1,5 | Propylpropionat |
| E4 | 1,5 | Butylpropionat |

Die Gewichtsprozentangaben in Tabelle 1 beziehen sich auf den Anteil des Esters im jeweiligen Wasserbasislack.

Vergleichsversuch zwischen Wasserbasislack 1 und den Wasserbasislacken E1 bis E4

5 Zur Bestimmung der Nadelstichgrenze und der Nadelstichanzahl wurden die Mehrschichtlackierungen nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

Ein mit einer Füllerlackierung beschichtetes Stahlblech der Abmessungen 30 x 50 cm wurde an einer Längskante mit einem Klebstreifen versehen, um nach der Beschichtung die Schichtdickendifferenzen ermitteln zu können. Der
10 Wasserbasislack wurde keilförmig elektrostatisch appliziert. Die resultierende Wasserbasislackschicht wurde während einer Minute bei Raumtemperatur abgelüftet und anschließend während 10 Minuten im Umluftofen bei 70°C getrocknet. Auf die getrocknete Wasserbasislackschicht wurde ein üblicher Zweikomponentenklarlack appliziert. Die resultierende Klarlackschicht wurde während 20 Minuten bei
15 Raumtemperatur abgelüftet. Anschließend wurden die Wasserbasislackschicht und die Klarlackschicht in einem Umluftofen während 20 Minuten bei 140°C gehärtet. Nach der visuellen Auswertung der Nadelstiche in der resultierenden keilförmigen Mehrschichtlackierung wurde die Schichtdicke der Nadelstichgrenze bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

Tabelle 2: Nadelstichgrenze und Nadelstichanzahl von Wasserbasislack 1 und den Wasserbasislacken E1 bis E4

| WBL | Nadelstichgrenze (Mikrometer) | Nadelstichanzahl |
|-----|----------------------------------|------------------|
| 1 | 14 | 20 |
| E1 | 21 | 9 |
| E2 | 22 | 11 |
| E3 | 17 | 7 |
| E4 | 18 | 9 |

Die Ergebnisse untermauern, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen Ester die Nadelstichgrenze im Vergleich zu Wasserbasislack 1 erhöht und gleichzeitig die Nadelstichanzahl vermindert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierung, bei dem

5

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

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

10

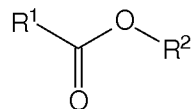
(3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend

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

15

dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, der mindestens einen Ester in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in Stufe (1) aufgetragenen wässrigen Basislacks, enthält, wobei der mindestens eine Ester durch folgende Struktur gekennzeichnet wird:

20



wobei R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethyl- und *iso*-Propyl und R² einen Rest mit C₂ bis C₈ darstellt.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² einen Rest von C₂ bis C₆, vorzugsweise einen Rest von C₂ bis C₄ darstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ *iso*-Propyl ist.

30

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Ester aus der Gruppe bestehend aus *iso*-Butyl-*iso*-butyrat, Ethyl-*iso*-butyrat,

Propylpropionat und Butylpropionat, bevorzugt *iso*-Butyl-*iso*-butyrat und Ethyl-*iso*-butyrat, ausgewählt wird.

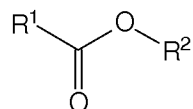
5 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Ester oder an einer Mischung aus Estern des in Stufe (1) eingesetzten Basislacks bei 0,1 bis 4,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Basislacks, liegt.

10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Ester oder an einer Mischung aus Estern des in Stufe (1) eingesetzten Basislacks bei 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks, liegt.

15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, der als Bindemittel mindestens ein gesättigtes oder ungesättigtes Polyurethanharz enthält.

20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet dass in Stufe (1) ein pigmentierter wässriger Basislack eingesetzt wird, der mindestens ein Vernetzungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminoplastharzen und blockierten oder unblockierten Polyisocyanaten enthält, vorzugsweise ein Melaminharz.

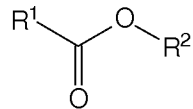
25 9. Pigmentierter wässriger Lack, dadurch gekennzeichnet, dass der Lack mindestens einen Ester in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht wässrigen Lacks enthält, der durch folgende Struktur gekennzeichnet wird:



30 wobei R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethyl- und *iso*-Propyl und R² einen Rest mit C₂ bis C₈ darstellt.

10. Verwendung von mindestens einem Ester in pigmentierten wässrigen Lacken in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht wässrigen Lacks, wobei der mindestens eine Ester durch folgende Struktur gekennzeichnet wird:

5



wobei R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe von Ethyl- bzw. *iso*-Propyl und R² einen Rest mit C₂ bis C₈ darstellt.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/063289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D5/02 C09D7/12 C08K5/10 B05D7/00 C09D7/00
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)

C09D C09K C08K 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | CN 1 462 780 A (LIU WENLU [CN]) 24 December 2003 (2003-12-24) | 9,10 |
| A | claims 1, 3; examples 1-3 | 1-8 |
| X | US 2004/180993 A1 (SHELTON MICHAEL CHARLES [US] ET AL) 16 September 2004 (2004-09-16) paragraph [0079] paragraph [0082] - paragraph [0084] claims 1,5,15,28,29,63 | 9,10 |
| A | CA 2 751 955 A1 (KANSAI PAINT CO LTD [JP]) 26 August 2010 (2010-08-26) paragraph [0193] - paragraph [0194] claims 1,9 | 1-8 |
| | ----- -/- | |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 2012

Date of mailing of the international search report

26/09/2012

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

Matthijssen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/063289

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | WO 2006/136920 A2 (MAFLON S R L [IT]; MANIERO FRANCESCO [IT]) 28 December 2006 (2006-12-28) page 15, line 37 - page 16, line 1 page 18, line 7 - line 19 claims 15,16 page 39, line 3 - line 11 ----- | 9,10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/063289

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|--------------------------|
| CN 1462780 | A | 24-12-2003 | NONE |
| ----- | | | |
| US 2004180993 | A1 | 16-09-2004 | AT 378357 T 15-11-2007 |
| | | CN 1761685 A | 19-04-2006 |
| | | CN 1820028 A | 16-08-2006 |
| | | DE 602004010077 T2 | 13-03-2008 |
| | | EP 1603952 A1 | 14-12-2005 |
| | | EP 1603953 A1 | 14-12-2005 |
| | | EP 2301973 A2 | 30-03-2011 |
| | | ES 2297399 T3 | 01-05-2008 |
| | | JP 2006520420 A | 07-09-2006 |
| | | JP 2006523752 A | 19-10-2006 |
| | | JP 2012021163 A | 02-02-2012 |
| | | US 2004180993 A1 | 16-09-2004 |
| | | US 2004181009 A1 | 16-09-2004 |
| | | US 2009286095 A1 | 19-11-2009 |
| | | US 2011282049 A1 | 17-11-2011 |
| | | WO 2004083253 A1 | 30-09-2004 |
| | | WO 2004083254 A1 | 30-09-2004 |
| ----- | | | |
| CA 2751955 | A1 | 26-08-2010 | CA 2751955 A1 26-08-2010 |
| | | CN 102317386 A | 11-01-2012 |
| | | US 2011300389 A1 | 08-12-2011 |
| ----- | | | |
| WO 2006136920 | A2 | 28-12-2006 | EP 1904428 A2 02-04-2008 |
| | | EP 2343270 A2 | 13-07-2011 |
| | | WO 2006136920 A2 | 28-12-2006 |
| ----- | | | |

| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09D5/02 C09D7/12 C08K5/10 B05D7/00 C09D7/00 ADD. | | |
|---|---|---|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09D C09K C08K 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, CHEM ABS Data | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | CN 1 462 780 A (LIU WENLU [CN]) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) | 9,10 |
| A | Ansprüche 1, 3; Beispiele 1-3 ----- | 1-8 |
| X | US 2004/180993 A1 (SHELTON MICHAEL CHARLES [US] ET AL) 16. September 2004 (2004-09-16) Absatz [0079] Absatz [0082] - Absatz [0084] Ansprüche 1,5,15,28,29,63 ----- | 9,10 |
| A | CA 2 751 955 A1 (KANSAI PAINT CO LTD [JP]) 26. August 2010 (2010-08-26) Absatz [0193] - Absatz [0194] Ansprüche 1,9 ----- -/- | 1-8 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 20. September 2012 | | 26/09/2012 |
| 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 Matthijssen, J-J |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | WO 2006/136920 A2 (MAFLON S R L [IT]; MANIERO FRANCESCO [IT]) 28. Dezember 2006 (2006-12-28) Seite 15, Zeile 37 - Seite 16, Zeile 1 Seite 18, Zeile 7 - Zeile 19 Ansprüche 15,16 Seite 39, Zeile 3 - Zeile 11 ----- | 9,10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/063289

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| CN 1462780 | A | 24-12-2003 | KEINE |
| US 2004180993 | A1 | 16-09-2004 | AT 378357 T 15-11-2007 |
| | | | CN 1761685 A 19-04-2006 |
| | | | CN 1820028 A 16-08-2006 |
| | | | DE 602004010077 T2 13-03-2008 |
| | | | EP 1603952 A1 14-12-2005 |
| | | | EP 1603953 A1 14-12-2005 |
| | | | EP 2301973 A2 30-03-2011 |
| | | | ES 2297399 T3 01-05-2008 |
| | | | JP 2006520420 A 07-09-2006 |
| | | | JP 2006523752 A 19-10-2006 |
| | | | JP 2012021163 A 02-02-2012 |
| | | | US 2004180993 A1 16-09-2004 |
| | | | US 2004181009 A1 16-09-2004 |
| | | | US 2009286095 A1 19-11-2009 |
| | | | US 2011282049 A1 17-11-2011 |
| | | | WO 2004083253 A1 30-09-2004 |
| | | | WO 2004083254 A1 30-09-2004 |
| CA 2751955 | A1 | 26-08-2010 | CA 2751955 A1 26-08-2010 |
| | | | CN 102317386 A 11-01-2012 |
| | | | US 2011300389 A1 08-12-2011 |
| WO 2006136920 | A2 | 28-12-2006 | EP 1904428 A2 02-04-2008 |
| | | | EP 2343270 A2 13-07-2011 |
| | | | WO 2006136920 A2 28-12-2006 |