

(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
30. August 2012 (30.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/113914 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/10 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) *C09D 151/08* (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) *C09D 161/28* (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEINMETZ,
Bernhard [DE/DE]; Zum Schnellert 19, 97535
Rütschenhausen (DE). JANKOWSKI, Peggy [DE/DE];
Ringstraße 13, 97261 Güntersleben (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/053175

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Februar 2012 (24.02.2012)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

(25) Einreichungssprache: Deutsch

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.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11155808.6 24. Februar 2011 (24.02.2011) EP
61/446,064 24. Februar 2011 (24.02.2011) US

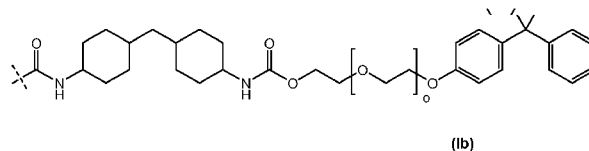
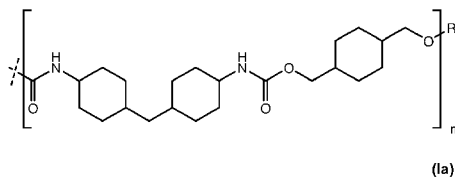
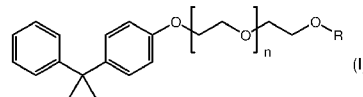
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF COATINGS GMBH [DE/DE];
Glasuritstraße 1, 48165 Münster (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A COLOUR AND/OR EFFECT-PRODUCING MULTI-LAYERED COATING

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



(57) Abstract: The present invention relates to a novel method for producing a colour and/or effect-producing multi-layered coating, in which (1) a pigmented aqueous base coat containing at least one polyurethane resin (A) as a binder and at least one colour and/or effect-producing pigment, is applied to a substrate, (2) a polymer film is formed from the base coat that was applied in stage (1), (3) a clear coat is applied onto the base coat layer which was obtained in this manner, and then (4) the base coat layer is cured together with the clear coat that was applied in stage (3). The claimed method is characterised in that the pigmented aqueous base coat applied in stage (1) contains, in relation to the total amount of the pigmented aqueous base coat, 0.05 to 10 wt.% of an associative thickener (B) which differs from the polyurethane resin (A), said associative thickener (B) consisting of at least one compound of formula (I) with $n = 0$ to 50, wherein $R = (Ia)$ with $m = 0$ to 10, wherein $R_1 = H$ or R_2 , wherein $R_2 = (Ib)$ with $o = 0$ to 50, providing that, for no more than 50 wt.% of the compounds of formula (I), $m = 0$ and $R_1 = H$ apply. The subject matter of the present invention is also a pigmented aqueous base coat containing at least one polyurethane resin (A) as a binder, at least one colour and/or effect-producing pigment as well as, in

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2012/113914 A1



GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

relation to the total amount of the pigmented aqueous base coat, 0.05 to 10 wt.% of at least one associative thickener (B). Likewise, the subject matter of the present invention is a colour and/or effect-producing multi-layered coating that is produced according to the claimed method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierung, bei dem (1) ein pigmentierter wässriger Basislack, enthaltend mindestens ein Polyurethanharz (A) als Bindemittel und mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, auf ein Substrat aufgebracht wird, (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Basislack ein Polymerfilm gebildet wird, (3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend (4) die Basislackschicht zusammen mit dem in Stufe (3) aufgetragenen Klarlack gehärtet wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der in Stufe (1) aufgetragene pigmentierte wässrige Basislack 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des pigmentierten wässrigen Basislacks, eines vom Polyurethanharz (A) verschiedenen assoziativen Verdickungsmittels (B) enthält, wobei das assoziative Verdickungsmittel (B) aus mindestens einer Verbindung der Formel (I) besteht, mit $n = 0$ bis 50, wobei $R = (Ia)$, mit $m = 0$ bis 10, wobei $R_1 = H$ oder R_2 , wobei $R_2 = (Ib)$, mit $o = 0$ bis 50, mit der Massgabe, dass für nicht mehr als 50 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I) $m = 0$ und $R_1 = H$ gilt. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein pigmentierter wässriger Basislack enthaltend mindestens ein Polyurethanharz (A) als Bindemittel, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment sowie 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des pigmentierten wässrigen Basislacks, mindestens eines assoziativen Verdickungsmittels (B). Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierung, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde.

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

5 Gebiet der Erfindung

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

- 10 (1) ein pigmentierter wässriger Basislack, enthaltend ein Polyurethanharz als Bindemittel sowie ein assoziatives Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis, auf ein Substrat aufgebracht wird,
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Basislack ein Polymerfilm gebildet wird,
- (3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend
- 15 (4) die Basislackschicht zusammen mit dem in Stufe (3) aufgetragenen Klarlack gehärtet wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch einen pigmentierten wässrigen Basislack, enthaltend ein Polyurethanharz als Bindemittel sowie ein assoziatives
20 Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis, der zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierungen geeignet ist. Zudem betrifft die vorliegende Erfindung eine mehrschichtige Lackierung, die gemäß dem Verfahren unter Einsatz des Basislacks auf einem Substrat hergestellt wurde.

25 Stand der Technik

Das oben beschriebene Verfahren ist bekannt (vergleiche beispielsweise 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
30 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 Automobilkarosserien eingesetzt.

Mit dem in Rede stehenden sogenannten Basecoat/Clearcoat-Verfahren werden im Nass-in-nass Verfahren farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierungen erhalten, die insbesondere im Hinblick auf die Läuferbildung verbesserungsbedürftig sind.

5

Pigmentierte wässrige Basislacke, enthaltend Polyurethanharze als Bindemittel, sind bekannt. Sie können auf unterschiedlichen Substraten appliziert und anschließend physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung gehärtet werden, wodurch Beschichtungen hergestellt werden. Vorzugsweise enthalten sie farb- und/oder
10 effektgebende Pigmente und werden zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Beschichtungen, beispielsweise Basislackierungen im Rahmen von Mehrschichtlackierungen oder Unidecklackierungen für beispielsweise Automobilkarosserien oder Teilen davon, verwendet. Der Einsatz von wässrigen Beschichtungsstoffen ist unter ökologischen Gesichtspunkten dem Einsatz von
15 Beschichtungsstoffen, die auf organischen Lösemitteln basieren, vorzuziehen.

Bei der Lackierung von Automobilkarosserien können verschiedenste Applikationsfehler auftreten. Ein häufiges Fehlerbild ist die Läuferbildung. Zu verstehen ist unter Läuferbildung das Absacken von aufgetragenen jedoch noch
20 nicht vollständig getrockneten beziehungsweise gehärteten Beschichtungsstoffen an vertikalen oder geneigten Flächen. Durch dieses Absacken entsteht in der Regel ein unschönes und ungleichmäßiges Erscheinungsbild in der nach der Härtung resultierenden Beschichtung. Tritt dieses Ablaufphänomen in größeren Bereich auf, wird es auch als Gardinenbildung bezeichnet. Im Allgemeinen unterscheidet man
25 zwischen Läufern an Kanten und Ecken und dem großflächigen Absacken von Beschichtungen auf Flächen, was auch als Schieben bezeichnet wird. Die Bildung von Läufern kann ihre Ursachen in einer falschen Zusammensetzung oder in einer falschen Applikation des Beschichtungsstoffs haben.

30 Die Qualität eines Beschichtungsstoffs und damit konsequenterweise einer mit diesem Beschichtungsstoff hergestellten Beschichtung hinsichtlich der Stabilität gegen die Läuferbildung (Läuferstabilität) wird häufig anhand der Läufergrenze bestimmt. Als Läufergrenze wird im Allgemeinen die Nassfilmdicke des applizierten

Beschichtungsstoffs bezeichnet, oberhalb derer nach Spritzapplikation an einem senkrecht stehenden, mit Löchern versehenen Blech die ersten Läufer auftreten.

In der Praxis stellen diese Ablaufphänomene ein schwerwiegendes Problem dar, da sie bei der industriellen Beschichtung komplex geformter dreidimensionaler Substrate, insbesondere bei der Automobilserienlackierung, die Prozesssicherheit erniedrigen und die Ausschussrate erhöhen. So besteht bei der Lackierung von Automobilkarosserien die Gefahr, dass bei der elektrostatischen Spritzapplikation (ESTA) an scharfen Kanten der Karosserien zu dicke Schichten aufgebaut werden. Wenn deren Dicke die Läufergrenze des betreffenden Beschichtungsstoffs überschreitet, kommt es im Verlauf der Verarbeitung, insbesondere während der Trocknung und der thermischen Härtung, zu den störenden Ablaufphänomenen.

In der Vergangenheit gab es viele Versuche, diesem Problem entgegenzutreten.

15

Beispielsweise reduzieren die Automobilhersteller bei der Herstellung von farb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierung häufig die Schichtdicke der Basislackierung, wodurch allerdings wesentliche anwendungstechnische Eigenschaften wie beispielsweise die Farbintensität und Farbtiefe der Mehrschichtlackierung und damit die optische Qualität stark beeinträchtigt werden können. Seitens der Lackhersteller wird versucht, die Probleme durch die Zugabe größerer Mengen an Rheologiehilfsmitteln, rheologiesteuernenden Additiven beziehungsweise Verdickungsmitteln zu den Beschichtungsstoffen, insbesondere zu den Basislacken, zu lösen. Beispiele sind die anorganischen Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs und die Kieselsäuren wie Aerosile. Als Verdickungsmittel zu nennen sind auch spezielle synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyacrylamide und Polymethacrylamide (Poly(meth)acrylamide), Poly(meth)acrylsäuren, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, oder auch Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate und deren Derivate. Ebenfalls eingesetzt werden bestimmte abgewandelte Naturstoffe wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Ethylhydroxyethylcellulose.

Eine weitere Gruppe von Verdickungsmitteln, die in unterschiedlichsten Beschichtungsstoffen, beispielsweise Basislacken, eingesetzt werden, sind die assoziativen Verdickungsmittel. Als assoziative Verdickungsmittel werden wasserlösliche Polymere bezeichnet, welche an den Kettenenden oder in
5 Seitenketten stark hydrophobe Gruppen aufweisen und/oder deren hydrophile Ketten im Inneren hydrophobe Blöcke oder Bündelungen enthalten. Dadurch besitzen diese Polymere einen Tensid-Charakter und sind zur Bildung von Micellen fähig. Sie werden als verdickende Additive bei der Herstellung unterschiedlichster wässriger Systeme, beispielsweise in Autolacken oder allgemein Industrielacken,
10 Bautenfarben, Druckfarben und Klebeanwendungen eingesetzt. Ähnlich wie bei den Tensiden verbleiben die hydrophilen Bereiche in der wässrigen Phase, während sich die hydrophoben Bereiche in die Teilchen von Polymerdispersionen einlagern, auf der Oberfläche von weiteren festen Teilchen wie Pigmenten und/oder Füllstoffen adsorbieren und/oder Micellen in der wässrigen Phase ausbilden. Neben der an sich
15 bekannten Hydrogelbildung in der wässrigen Phase, werden somit auch die beschriebenen festen Teilchen eines dispersen Systems mit in die Strukturierung einbezogen, wodurch letztlich eine Homogenisierung der Dispersion und eine verdickende Wirkung resultiert, die häufig wesentlich effektiver ist als bei den vorgenannten Verdickungsmitteln. Es sind zahlreiche, teils strukturell deutlich
20 unterschiedliche assoziative Verdickungsmittel bekannt. Beispiele sind die hydrophob modifizierten, alkalisch aktivierten Polyacrylate, die hydrophob modifizierten Celluloseether, die hydrophob modifizierten Polyacrylamide, die hydrophob modifizierten Polyether und die assoziativen Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis. Letztere bestehen beispielsweise aus hydrophilen
25 Polyethersegmenten, die mit mindestens zwei hydrophoben Blöcken an den Kettenenden, den Seitenketten und/oder im Inneren der Kette verkappt beziehungsweise modifiziert sind. Die einzelnen hydrophilen Polyethersegmente und hydrophoben Blöcke sind hauptsächlich über Urethanbindungen verknüpft.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung

Auch der Einsatz der vorstehend genannten Verdickungsmittel führt häufig noch nicht zu den gewünschten Ergebnissen hinsichtlich der Läuferstabilität. So ist es beispielsweise ein stetes Anliegen der Lackhersteller neue Möglichkeiten zu finden, 5 farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierungen herzustellen, deren Basislackschichten eine hohe Läuferstabilität aufweisen. Auf diese Weise sollen beispielsweise durch hohe Basislackschichtdicken eine hervorragende Farbintensität und Farbtiefe der Mehrschichtlackierung zusammen mit einem sehr gleichmäßigen Erscheinungsbild erreicht werden. Unter ökologischen Gesichtspunkten sollen diese 10 Beschichtungen, insbesondere die Basislackierungen, auf wässrigen Beschichtungsstoffen basieren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demzufolge, ein Verfahren der oben beschriebenen Art bereitzustellen, mit welchem farb- und/oder effektgebende 15 mehrschichtige Lackierungen erhältlich sind, die auch nach Applikation eines pigmentierten wässrigen Basislacks in hohen Schichtdicken eine nur sehr geringe Läuferbildung zeigen. Die Läuferstabilität sollte also hervorragend sein und zudem im Vergleich zum Stand der Technik verbessert werden. Auf diese Weise sollten sich farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierungen, insbesondere solche 20 von Automobilkarosserien oder Teilen davon, herstellen lassen, welche neben einer hohen Farbintensität und Farbtiefe eine sehr gleichmäßige Oberfläche aufweisen. Damit sollte das Verfahren also insbesondere im Bereich der Automobilindustrie, in dem hohe Anforderungen an das optische Profil gestellt werden, eingesetzt werden können.

25

Erfindungsgemäße Lösung

Erfindungsgemäß konnten die Aufgaben durch ein neues Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden mehrschichtigen Lackierung gelöst werden, bei dem 30

30

- (1) ein pigmentierter wässriger Basislack, enthaltend mindestens ein Polyurethanharz (A) als Bindemittel und mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, auf ein Substrat aufgebracht wird,
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Basislack ein Polymerfilm gebildet wird,

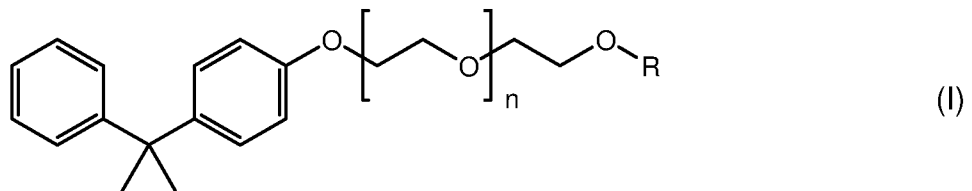
(3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basislackschicht zusammen mit dem in Stufe (3) aufgetragenen Klarlack gehärtet wird,

5

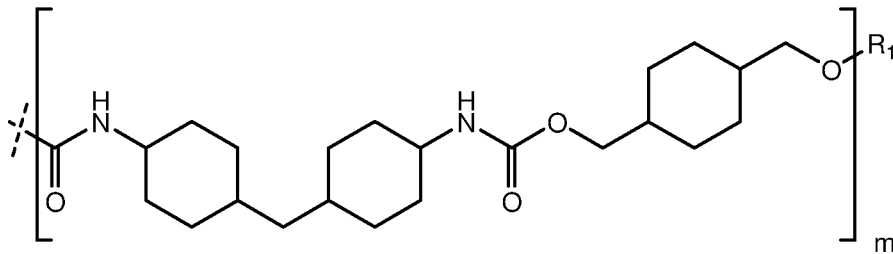
wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass der in Stufe (1) aufgetragene pigmentierte wässrige Basislack 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des pigmentierten wässrigen Basislacks, eines vom Polyurethanharz (A) verschiedenen assoziativen Verdickungsmittels (B) enthält, wobei das assoziative Verdickungsmittel (B) aus mindestens einer Verbindung der folgenden Formel (I) besteht:

10



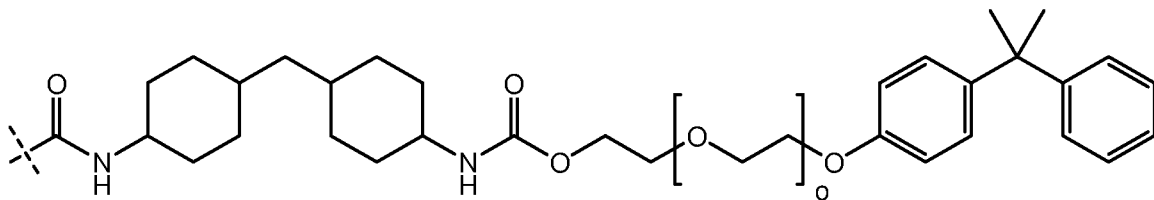
mit $n = 0$ bis 50,

wobei R =

15 mit $m = 0$ bis 10,

wobei $R_1 = \text{H}$ oder R_2 ,

wobei $R_2 =$



mit $o = 0$ bis 50,

20 mit der Maßgabe, dass für nicht mehr als 50 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I) $m = 0$ und $R_1 = \text{H}$ gilt.

Das neue Verfahren wird in der Folge als erfindungsgemäßes Verfahren bezeichnet. Weitere, bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein pigmentierter wässriger Basislack enthaltend mindestens ein Polyurethanharz (A) als Bindemittel, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment sowie 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des pigmentierten wässrigen Basislacks, eines assoziativen Verdickungsmittels (B).

10

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierung, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde.

15

Durch das erfindungsgemäße Verfahren und die damit verbundene Kombination eines Polyurethanharzes (A) mit dem speziellen assoziativen Verdickungsmittel (B) in dem pigmentierten wässrigen Basislack, der in Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird, werden farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierungen erhalten, die eine im Vergleich zum Stand der Technik enorm

20

verbesserte Läuferstabilität aufweisen. Insbesondere überraschte, dass die erfindungsgemäß hergestellten mehrschichtigen Lackierungen wesentlich bessere Läuferigenschaften zeigten als solche Mehrschichtlackierungen, die unter Verwendung von pigmentierten, wässrigen Basislacken hergestellt wurden, die herkömmlich eingesetzte assoziative Verdicker auf Polyurethanbasis enthalten. Der

25

in Stufe (1) aufzubringende pigmentierte wässrige Basislack kann in vergleichsweise hohen Schichtdicken appliziert werden ohne dass sich Läufer bilden. Dadurch lassen sich mehrschichtige farb- und/oder effektgebende Lackierungen herstellen, die neben einer hohen Farbintensität und Farbtiefe ein sehr gleichmäßiges Erscheinungsbild aufweisen. Die mehrschichtigen Lackierungen weisen also eine

30 hohe optische Qualität auf. Das Verfahren ist insbesondere vorteilhaft im Bereich der Automobilindustrie, in dem hohe Anforderungen an das optische Profil gestellt werden, einsetzbar.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende pigmentierte wässrige Basislack ist physikalisch, thermisch und/oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Zu diesem Zweck enthält er mindestens ein weiter unten
5 beschriebenes Polyurethanharz (A), welches physikalisch, thermisch und/oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar ist. Insbesondere ist der pigmentierte wässrige Basislack thermisch und/oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Der pigmentierte wässrige Basislack kann selbst- und/oder fremdvernetzend sein.

10

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 neben dem Bindemittel ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel oder aber selbstvernetzende Bindemittel angewandt werden. Das Vernetzungsmittel enthält reaktive funktionelle Gruppen, die zu den in den
20 Bindemitteln vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen komplementär sind. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet. Das dabei eingesetzte Bindemittel wird als fremdvernetzendes Bindemittel bezeichnet. Sind die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder autoreaktiven funktionellen Gruppen, das heißt Gruppen, die mit Gruppen der selben Art reagieren,
25 bereits in den Bindemittelmolekülen vorhanden, liegen selbstvernetzende Bindemittel vor. Es ist auch möglich, dass ein Bindemittel sowohl selbstvernetzende als auch fremdvernetzende funktionelle Gruppen aufweist und dann mit Vernetzungsmitteln kombiniert wird. Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen und autoreaktiver funktioneller Gruppen sind aus der deutschen Patentanmeldung
30 DE 199 30 665 A1, Seite 7, Zeile 28, bis Seite 9, Zeilen 24, bekannt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NIR) und UV-Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, sowie Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu

verstehen. Die Härtung durch UV-Strahlung wird üblicherweise durch radikalische oder kationische Photoinitiatoren initiiert.

5 Werden die thermische Härtung und die Härtung mit aktinischer Strahlung gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“. In der vorliegenden Erfindung sind wässrige pigmentierte Basislacke bevorzugt, die thermisch und/oder thermisch und mit aktinischer Strahlung, also mittels „Dual-Cure“, härtbar sind.

10 Der erste wesentliche Bestandteil des pigmentierten wässrigen Basislacks, der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzen ist, ist mindestens ein Polyurethanharz (A) als Bindemittel. Das Polyurethanharz (A) kann ionisch und/oder nicht ionisch hydrophil stabilisiert sein. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist das Polyurethanharz (A) ionisch hydrophil stabilisiert. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein mit olefinisch ungesättigten
15 Verbindungen gepropftes Polyurethanharz (A). Das Polyurethanharz (A) ist physikalisch, thermisch und/oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Insbesondere ist es thermisch und/oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Besonders bevorzugt umfasst das Polyurethanharz (A) reaktive funktionelle Gruppen, durch die eine Fremdvernetzung möglich ist.

20

Geeignete Polyurethane sind beispielsweise aus

- der europäischen Patentschrift EP 0521 928 B1 , Seite 2, Zeile 57 bis Seite 8, Zeile 16,
- der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1 , Seite 4, Zeile 19, bis Seite 13, 25 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
- 30 - der internationalen Patentanmeldung WO 92/15405, Seite 2, Zeile 35, bis Seite 10, Zeile 32, bekannt.

Für die Herstellung des Polyurethanharzes (A) werden vorzugsweise die dem Fachmann bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-

cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und/oder cycloaliphatisch-aromatischen Polyisocyanate eingesetzt.

Als Alkohol-Komponente für die Herstellung der Polyurethanharze (A) werden
5 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
10 von 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
Polystyrolstandard), eingesetzt.

15

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

- funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder
25 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)

30 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
5 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
10 Sulfoniumgruppen.

Bei den funktionellen Gruppen zur anionischen Modifizierung handelt es sich bekanntermaßen um beispielsweise Carbonsäure-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen (funktionelle Gruppen,
15 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.

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

Die ionisch hydrophilen Modifizierungen können durch Monomere, welche die
25 (potentiell) ionischen Gruppen enthalten, in das Polyurethanharz (A) eingeführt werden. Die nicht-ionischen Modifizierungen werden beispielsweise durch den Einbau von Poly(ethylen)oxid-Polymeren als laterale oder endständige Gruppen der Polyurethanmoleküle eingeführt. Die hydrophilen Modifizierungen werden beispielsweise über Verbindungen eingeführt, die mindestens eine gegenüber
30 Isocyanatgruppen reaktive Gruppe, vorzugsweise mindestens eine Hydroxygruppe, enthalten. Zur Einführung der ionischen Modifizierung können Monomere eingesetzt werden, die neben den modifizierenden Gruppen mindestens eine Hydroxygruppen enthalten. Zur Einführung der nicht-ionischen Modifizierungen werden bevorzugt die

dem Fachmann bekannten Polyetherdiole und/oder Alkoxy-poly(oxyalkylen)alkohole eingesetzt.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Polyurethanharz (A) um ein Pfropfpolymer.

5 Insbesondere handelt es sich um ein mit olefinisch ungesättigten Verbindungen, vorzugsweise olefinisch ungesättigten Monomeren, gepfropftes Polyurethanharz (A).

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.

10 Als Poly(meth)acrylate werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymere beziehungsweise polymere Reste bezeichnet, die Acrylat- und/oder

Methacrylatgruppen-haltige Monomere umfassen, vorzugsweise aus Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen-haltigen Monomeren bestehen. Unter Seitenketten, die

auf Poly(meth)acrylaten basieren, sind Seitenketten zu verstehen, die bei der

15 Pfropfpolymerisation unter Einsatz von (Meth)acrylatgruppen-haltigen Monomeren aufgebaut werden. Dabei werden bei der Pfropfpolymerisation vorzugsweise mehr

als 50 mol-%, insbesondere mehr als 75 mol-%, insbesondere 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Pfropfpolymerisation eingesetzten Monomere, an

(Meth)acrylatgruppen-haltigen Monomeren eingesetzt.

20

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

25 Pfropfpolymerisation mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen verläuft. Das zu pfropfende Polyurethanharz kann also ein ungesättigtes Polyurethanharz (A) sein.

Bei der Pfropfpolymerisation handelt es sich dann um eine radikalische Polymerisation olefinisch ungesättigter Reaktionspartner. Möglich ist beispielsweise

auch, dass die zur Pfropfpolymerisation eingesetzten olefinisch ungesättigten

30 Verbindungen mindestens eine Hydroxygruppe enthalten. Dann kann auch zunächst eine Anbindung der olefinisch ungesättigten Verbindungen über diese

Hydroxygruppen durch Reaktion mit freien Isocyanatgruppen des Polyurethanharzes erfolgen. Diese Anbindung findet anstelle oder neben der radikalischen Reaktion der

olefinisch ungesättigten Verbindungen mit den gegebenenfalls vorhandenen seiten-

und/oder endständigen olefinisch ungesättigten Gruppen des Polyurethanharzes statt. Danach folgt dann wieder die Pfropfpolymerisation über radikalische Polymerisation wie sie weiter oben beschrieben wurde. Erhalten werden jedenfalls mit olefinisch ungesättigten Verbindungen, vorzugsweise olefinisch ungesättigten Monomeren, gepfropfte Polyurethanharze (A).

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 (A), über die die Pfropfpolymerisation mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen verlaufen kann, werden bevorzugt über bestimmte

Monomere in das Polyurethanharz eingeführt. Diese bestimmten Monomere enthalten neben einer olefinisch ungesättigten Gruppe beispielsweise noch mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe. Bevorzugt sind Hydroxygruppen sowie primäre und sekundäre Aminogruppen. Insbesondere
5 bevorzugt sind Hydroxygruppen.

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

Das Polyurethanharz (A) kann ein selbst- und/oder fremdvernetzendes Bindemittel
15 sein. Bevorzugt umfasst das Polyurethanharz (A) reaktive funktionelle Gruppen, durch die eine Fremdvernetzung möglich ist. In diesem Fall ist in dem pigmentierten wässrigen Basislack bevorzugt mindestens ein wie weiter unten beschriebenes Vernetzungsmittel enthalten. Insbesondere handelt es sich bei den reaktiven funktionellen Gruppen, durch die eine Fremdvernetzung möglich ist, um
20 Hydroxygruppen. Besonders vorteilhaft sind im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens polyhydroxyfunktionelle Polyurethanharze (A) einsetzbar. Dies bedeutet, dass das Polyurethanharz (A) im Mittel mehr als eine Hydroxygruppe pro Molekül enthält.

25 Die Herstellung des Polyurethanharzes (A) 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.
30 Beispielhafte Herstellungsverfahren und Reaktionsbedingungen sind der europäischen Patentschrift EP 0521 928 B1, Seite 2, Zeile 57 bis Seite 8, Zeile 16 zu entnehmen.

Wenn der eingesetzte pigmentierte Basislack als selbstvernetzendes System vorliegt, dann liegt der Gehalt des Polyurethanharzes (A) beispielsweise bei 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den filmbildenden Festkörper des Basislacks.

5

Im Falle von fremdvernetzenden Systemen liegt der Polyurethanharzgehalt beispielsweise 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.

10

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.

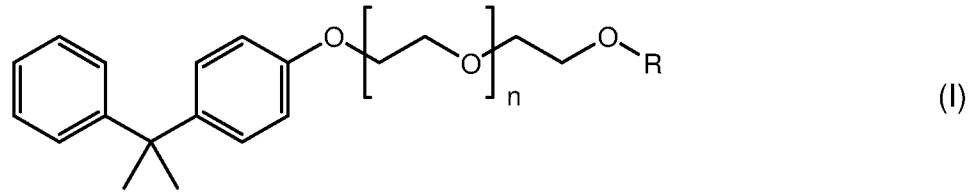
20

Das Polyurethanharz (A) 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 (A) 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.

25

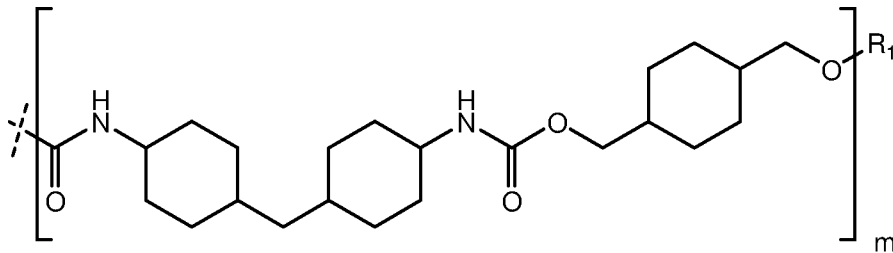
Es ist erfindungswesentlich, dass das Polyurethanharz (A) in dem pigmentierten, wässrigen Basislack mit einem assoziativen Verdickungsmittel (B) kombiniert wird, wobei das assoziative Verdickungsmittel (B) aus mindestens einer Verbindungen der folgenden Formel (I) besteht:

30



mit $n = 0$ bis 50 ,

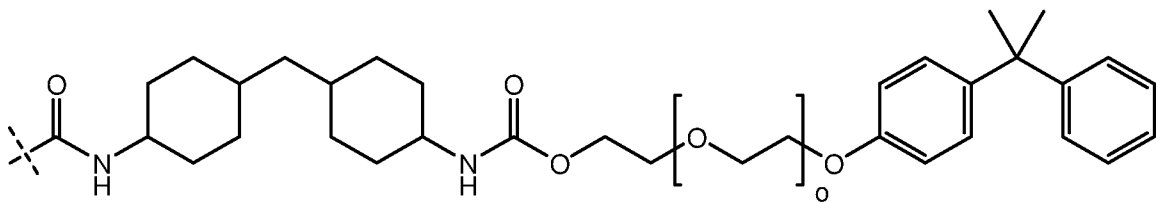
wobei $R =$



mit $m = 0$ bis 10 ,

5 wobei $R_1 = H$ oder R_2 ,

wobei $R_2 =$



mit $o = 0$ bis 50 ,

mit der Maßgabe, das für nicht mehr als 50 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I)

10 $m = 0$ und $R_1 = H$ gilt.

Von Vorteil ist, wenn für nicht mehr als 25 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I) $m = 0$ und $R_1 = H$ ist. In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gilt für keine Verbindung der Formel (I) $m = 0$ und $R_1 = H$. In weiteren besonderen Ausführungsformen besteht das assoziative Verdickungsmittel aus Verbindungen der Formel (I), für die $R_1 = R_2$ gilt. In speziellen Ausführungsformen besteht das assoziative Verdickungsmittel aus Verbindungen der Formel (I), für die $m = 1$ bis 10 und $R_1 = H$ gilt. Bevorzugt besteht das assoziative Verdickungsmittel (B) aus mindestens zwei Verbindungen der Formel (I). In besonderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung besteht das assoziative Verdickungsmittel aus mindestens zwei Verbindungen der Formel (I), wobei für mindestens eine Verbindung (I) $R_1 = R_2$ und für mindestens eine weitere Verbindung (I) $m = 1$ bis 10 und $R_1 = H$ gilt.

Das mindestens eine assoziative Verdickungsmittel (B) wird in einem Anteil von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,05 bis 7 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf
5 das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks, eingesetzt.

Das mindestens eine assoziative Verdickungsmittel (B) eignet sich aufgrund seiner verdickenden Eigenschaften und speziellen Struktur nicht als physikalisch, thermisch und/oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbares Bindemittel. Es ist also
10 explizit verschieden zu dem oben beschriebenen Polyurethanharz (A), welches als Bindemittel eingesetzt wird.

Die Herstellung des erfindungsgemäß mit dem Polyurethanharz (A) zu kombinierenden assoziativen Verdickungsmittels (B) erfolgt nach üblichen Methoden
15 der organischen Synthesechemie.

So kann für die Herstellung beispielsweise zunächst eine Ethoxilierung des Monoalkohols (1-methyl-1-phenylethyl)-phenol stattfinden. Wie der Fachmann weiß, basiert eine solche Ethoxilierung beispielsweise auf der alkalisch katalysierten
20 Anlagerung von Ethylenoxid an den (deprotonierten) Monoalkohol, wobei dann durch entsprechend alkalisch katalysierte Polymerisation des Ethylenoxids ein Poly(oxyethylen)-Rest aufgebaut wird. Erhalten werden ethoxilierte 4-(alpha,alpha-Dimethylbenzyl)phenole als Monoalkohole.

Daneben werden beispielsweise durch die Umsetzung von 1,4-Cyclohexandimethanol mit Methylenbis(4-cyclohexylisocyanat) unter Bildung von Urethanbindungen Polyurethan-Intermediate erhalten. Wie solche Polyurethan-Bildungsreaktionen durchzuführen sind ist allgemein bekannt. Reaktionsbedingungen wie beispielsweise die Temperatur oder einzusetzende Katalysatoren sowie deren
30 Mengen können vom Fachmann ohne großen Aufwand angepasst werden. Es können so in wenigen zielorientierten Versuchen Intermediate erhalten werden, die den in Formel (I) angegebenen Vorgaben genügen. Insbesondere ist dabei die Anzahl von Monomereinheiten des Diols und des Diisocyanats, ausgedrückt durch den Parameter $m = 1$ bis 10, gemeint. Durch Anpassung der Verhältnisse der Diols

und des Diisocyanats können Addukte erhalten werden, die vornehmlich endständige Isocyanatgruppen, vornehmlich endständige Hydroxygruppen oder aber in etwa äquimolare Anteile der beiden möglichen Endgruppen umfassen.

5 Anschließend kann die Umsetzung der ethoxilierten 4-(alpha,alpha-Dimethylbenzyl)phenole mit den Polyurethan-Intermediaten erfolgen, woraus die Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden und somit auch das assoziative Verdickungsmittel (B) hergestellt wird.

10 Möglich ist auch, die ethoxilierten 4-(alpha,alpha-Dimethylbenzyl)phenole direkt mit 1,4-Cyclohexandimethanol sowie Methylenbis(4-cyclohexylisocyanat) in einer Eintopfreaktion umzusetzen.

Geeignete organische Lösemittel für die Reaktionen sind beispielsweise solche, die
15 in der Lage sind Poly(oxyethylen)-haltige Verbindungen zu lösen und zudem inert gegenüber einer Reaktion mit Isocyanaten sind. Beispiele sind organische Lösemittel, die keine funktionellen Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthalten, wie Benzol, Toluol oder Xylol. Zudem sollte selbstverständlich, wie dem Fachmann bekannt ist, unter wasserfreien Bedingungen sowie Schutzgasatmosphäre gearbeitet
20 werden. Die Reaktionstemperaturen liegen in den für solche Umsetzungen gewöhnlichen Bereichen, beispielsweise von etwa 25 °C bis 160 °C, insbesondere von 40 °C bis 120 °C. Als Katalysatoren können Alkalimetallhydroxide wie Kaliumhydroxid (zur Ethoxilierung) sowie die dem Fachmann bekannten Systeme auf Basis tertiärer Amine und/oder zinnorganischen Verbindungen, wie beispielsweise
25 Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat oder -diacetat (zur Polyurethansynthese) verwendet werden.

Ein assoziatives Verdickungsmittel (B) ist beispielsweise als Handelsprodukt Adeka Nol UH 756-VF (Fa. Adeka Corporation) erhältlich.

30

Der pigmentierte Basislack, der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzen ist, ist wässrig. Als wässrig werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Basislacke bezeichnet, wenn sie 20 bis 70 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks, enthalten. Im Rahmen

der vorliegenden Erfindung werden die Begriffe wässriger Basislack und Wasserbasislack synonym verwendet.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Basislack enthält mindestens ein farb- und/oder
5 effektgebendes Pigment. 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.-%,
10 bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks, liegen.

Der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzende pigmentierte
wässrige Basislack enthält bevorzugt zudem mindestens ein Aminoplastharz
und/oder mindestens ein blockiertes und/oder freies Polyisocyanat als
15 Vernetzungsmittel. Insbesondere sind Aminoplastharze enthalten, wobei
Melaminharze bevorzugt sind.

Darüber hinaus kann der pigmentierte wässrige Basislack noch mindestens einen
Zusatzstoff enthalten. Beispiele für derartige Zusatzstoffe sind rückstandsfrei oder im
20 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,
25 Emulgatoren, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Initiatoren für radikalische
Polymerisationen, Haftvermittler, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, weitere, vom
assoziativen Verdickungsmittel (B) verschiedene Verdickungsmittel, Sag-Control-
Agents (SCAs), Flammschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Biozide und
Mattierungsmittel.

30

Der Festkörpergehalt des erfindungsgemäß eingesetzten Basislacks kann je nach
den Erfordernissen des Einzelfalls variieren. In erster Linie richtet sich der
Festkörpergehalt nach der für die Applikation, insbesondere Spritzapplikation,
erforderlichen Viskosität, so dass er vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen

Fachwissens gegebenfalls unter Zuhilfenahme weniger orientierender Versuche eingestellt werden kann.

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

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

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

Der erfindungsgemäß eingesetzte pigmentierte wässrige Basislack kann sowohl als
Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-
System zur Anwendung kommen. Bevorzugt sind (1K)-Systeme.

20 In Einkomponenten(1K)-Systemen liegen beispielsweise das Polyurethanharz (A) als
Bindemittel und ein wie oben beschriebenes Vernetzungsmittel nebeneinander, das
heißt in einer Komponente, vor. Voraussetzung hierfür ist, dass die beiden
Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlen mit aktinischer
25 Strahlung miteinander vernetzen.

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

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
5 Spritzen, Rakeln, Streichen, Giessen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen 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.

10

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

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

Nach der Applikation des Klarlacks kann dieser bei Raumtemperatur für
25 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 und/oder
30 thermisch und mit aktinischer Strahlung bei Temperaturen von 80 bis 200°C.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können bevorzugt metallische aber auch nichtmetallische Substrate, beispielsweise Kunststoffsubstrate, lackiert werden.

Vorzugsweise werden als Substrate Fahrzeugkarosserien und Teile davon, insbesondere Automobilkarosserien oder Teile davon, lackiert.

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen erläutert werden.

5

Beispiele

1.) Herstellung von weißen pigmentierten wässrigen Basislacken:

10

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Komponenten werden in der angegebenen Reihenfolge zu wässrigen Mischungen zusammengerührt. Sodann wird 10 min lang gerührt und mit Hilfe von Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 8,0, mit Hilfe von deionisiertem Wasser auf eine Spritzviskosität von etwa 58 mPas bei einer Scherbelastung von 1000/s, gemessen mit einem Rotations-Viskosimeter (Gerät Rheomat RM 180 der Firma Mettler-Toledo) bei 23°C, eingestellt. Für die Einstellung des pH-Werts und der Spritzviskosität der Wasserbasislacke 1 und 2 ist eine Gesamtmenge (Dimethylethanolamin und Wasser) von maximal 10 Gew.-Teilen erforderlich.

Tabelle 1

	1	2 (Vergleich)
Komponente	Gewichtsteile	Gewichtsteile
Polyurethanacrylat, hergestellt gemäß Beispiel A der EP-B-521928	13	13
Deionisiertes Wasser	3	3
Tensid S (BASF)	0,5	0,5
Weißpigmentpaste, hergestellt gemäß Beispiel 2.3 der DE-A-19705219	45	45
Deionisiertes Wasser	2	2
Butylglykol	3	3
Luwipal 052 (Melaminformaldehydharz, erhältlich von BASF)	4,8	4,8
Cymel 1133 (Melaminformaldehydharz, erhältlich von Cytec)	3,7	3,7
Isopar L, Lösemittel (erhältlich von Exxon Mobile)	2	2
Hydrosol A 170, Lösemittel (erhältlich von DHC Solvent Chemie)	1	1
30-Gewichts-%ige Lösung EFKA-3772 (BASF) Benetzungsmittel	1	1
Deionisiertes Wasser	20,3	20,3
Rheologieadditiv [*]	0,68 ¹	0,5 ²
Deionisiertes Wasser	5	5
Gelbpigmentpaste, hergestellt gemäß Beispiel 2.1 der DE-A-19705219	0,22	0,22
Rotpigmentpaste, hergestellt gemäß Beispiel 2.1 der DE-A-19705219	0,02	0,02
Schwarzpigmentpaste, hergestellt gemäß Beispiel 2.1 der DE-A-19705219	0,1	0,1
Summe	105,32	105,14

¹ Erfindungsgemäß einzusetzendes assoziatives Verdickungsmittel (B) (31 Gew.-%ige Lösung in Wasser).

² Herkömmlich eingesetztes assoziatives Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis (40 Gew.-%ige Lösung in Wasser/Butoxydiglykol, DSX 1550 von Cognis).

^{*} Der Festanteil beider assoziativen Verdickungsmittel liegt bei etwa 0,2 Gewichtsteilen.

2.) Herstellung von farbgebenden mehrschichtigen Lackierung und Läuferprüfung:

Zur Ermittlung der Läuferstabilität wurden die Wasserbasislacke 1 und 2 beziehungsweise unter Einsatz dieser Wasserbasislacke hergestellte farbgebende mehrschichtige Lackierung einer sogenannten Läuferprüfung unterworfen. Diese wurde folgendermaßen durchgeführt:

Ein mit einer Füllerlackierung beschichtetes Lochblech der Abmessungen 30 x 50 cm wurde mit einem Klebestreifen versehen, um nach der Lackierung die Schichtdickendifferenzen zu ermitteln. Der jeweilige pigmentierte Wasserbasislack wurde elektrostatisch keilförmig appliziert. Die resultierende Wasserbasislackschicht wurde während 1 Minute bei Raumtemperatur und anschließend während 10 Minuten im Umluftofen bei 70°C getrocknet, wobei das Blech senkrecht im Ofen aufgestellt wurde.

Auf die getrocknete Wasserbasislackschicht wurde ein üblicher Zweikomponentenklarlack appliziert. Die resultierende Klarlackschicht wurde während 20 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet. Anschließend wurden die Wasserbasislackschicht und die Klarlackschicht in einem Umluftofen während 20 Minuten bei 140°C gehärtet, wobei das Blech senkrecht im Ofen aufgestellt wurde. Auf diese Weise wurden farbgebende mehrschichtige Lackierungen hergestellt. Nach der visuellen Auswertung der Läufergrenze in der keilförmigen mehrschichtigen Lackierung wurde die Schichtdicke der Läufergrenze bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

Tabelle 2:

Wasserbasislack	Läufergrenze in Mikrometer
1	47
2 (Vergleich)	23

20

Die Daten in Tabelle 2 belegen, dass durch die Verwendung der assoziativen Verdickungsmittel (B) im Vergleich zu herkömmlich eingesetzten assoziativen Verdickungsmitteln auf Polyurethanbasis eine deutlich verbesserte Läuferstabilität erhalten wird. Die Läufergrenze von farbgebenden mehrschichtigen Lackierungen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, ist mehr als doppelt so hoch wie in der herkömmlichen Mehrschichtbeschichtung.

25

Des Weiteren ließ sich die verbesserte Läuferneigung auch in den Werten der oszillierenden Viskositätsbestimmung feststellen.

30

Dazu wurden die Wasserbasislacke gemäß Tabelle 1 nach Einstellung eines pH-Werts von 8,0 und der oben angegebenen Spritzviskosität einer Rheologiemessung mit einem Rheometer (Gerät Haake Rheostress 600) bei 23 °C unterworfen. Dazu wurden 0,5 ml der Wasserbasislacke auf die Messplatte des Geräts aufgebracht und
5 zunächst 5 Minuten bei einer Scherbelastung von 1000/s vorgeschert. Anschließend wird die Scherung auf 1/s reduziert und der Verlauf der Sol-Kurve gegen die Zeit gemessen. Wichtige Kennzahlen sind dabei der 1- sowie der 8-Minuten Wert. Gerät Rheomat RM 180 der Firma Mettler-Toledo

10 In Tabelle 3 sind die Werte der entsprechenden Messungen angegeben.

Tabelle 3:

Wasserbasislack	1-Minuten Wert in mPas	8-Minuten Wert in mPas
1	1261	1273
2 (Vergleich)	360	375

Die Daten in Tabelle 3 belegen, dass durch die Kombination eines
15 Polyurethanharzes (A) mit dem assoziativen Verdickungsmittel (B) eine hohe Niederscherviskosität und damit korrelierend eine hervorragende Läufergrenze resultiert. Die Eigenschaften sind zudem deutlich besser als beim Einsatz herkömmlich eingesetzter assoziativer Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis. Die Kombination von Polyurethanharzen (A) und assoziativen Verdickungsmitteln (B) im
20 pigmentierten Wasserbasislack führt zu enorm verbesserten Eigenschaften in den resultierenden mehrschichtigen Lackierungen.

Patentansprüche:

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

5

(1) ein pigmentierter wässriger Basislack, enthaltend mindestens ein Polyurethanharz (A) als Bindemittel und mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, auf ein Substrat aufgebracht wird,

10

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

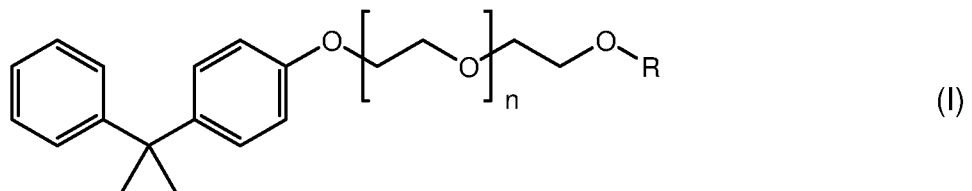
(3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Klarlack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basislackschicht zusammen mit dem in Stufe (3) aufgetragenen Klarlack gehärtet wird,

15

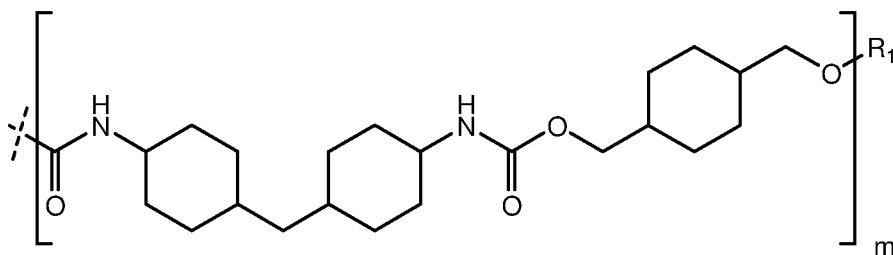
dadurch gekennzeichnet, dass der in Stufe (1) aufgetragene pigmentierte wässrige Basislack 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des pigmentierten wässrigen Basislacks, eines vom Polyurethanharz (A) verschiedenen assoziativen Verdickungsmittels (B) enthält, wobei das assoziative Verdickungsmittel (B) aus mindestens einer Verbindung der folgenden Formel (I) besteht:

20



mit $n = 0$ bis 50,

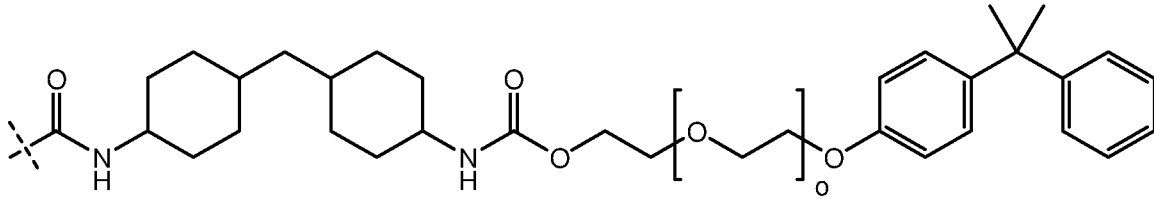
wobei $R =$



mit $m = 0$ bis 10,

25 wobei $R_1 = H$ oder R_2 ,

wobei $R_2 =$



mit $n = 0$ bis 50,

mit der Maßgabe, dass für nicht mehr als 50 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I) $m = 0$ und $R_1 = H$ gilt.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in Stufe (1) eingesetzte pigmentierte wässrige Basislack 0,05 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des pigmentierten wässrigen Basislacks, eines assoziativen Verdickungsmittels (B) enthält.

10

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der in Stufe (1) eingesetzte pigmentierte wässrige Basislack 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des pigmentierten wässrigen Basislacks, eines assoziativen Verdickungsmittels (B) enthält.

15

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass für nicht mehr als 25 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I) $m = 0$ und $R_1 = H$ gilt.

20

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das assoziative Verdickungsmittel (B) aus mindestens zwei Verbindungen der Formel (I) besteht.

25

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass für mindestens eine Verbindung (I) $R_1 = R_2$ und für mindestens eine weitere Verbindung (I) $m = 1$ bis 10 und $R_1 = H$ gilt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanharz (A) ein polyhydroxyfunktionelles Polyurethanharz ist.

30

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung des Polyurethanharzes (A) Monomere eingesetzt werden, die eine

olefinisch ungesättigte Gruppe sowie mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthalten.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem
5 Polyurethanharz (A) um ein mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropftes Polyurethanharz handelt.

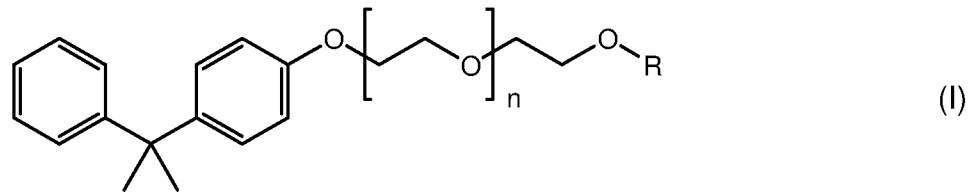
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethanharz
10 (A) mit olefinisch ungesättigten Monomeren gepfropft ist, wobei bei der Pfropfpolymerisation mehr als 50 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Pfropfpolymerisation eingesetzten Monomere, an (Meth)acrylat-haltigen Monomeren eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass
15 der in Stufe (1) eingesetzte pigmentierte wässrige Basislack mindestens ein Aminoplastharz als Vernetzungsmittel enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass
20 der in Stufe (1) eingesetzte pigmentierte wässrige Basislack thermisch und/oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar ist.

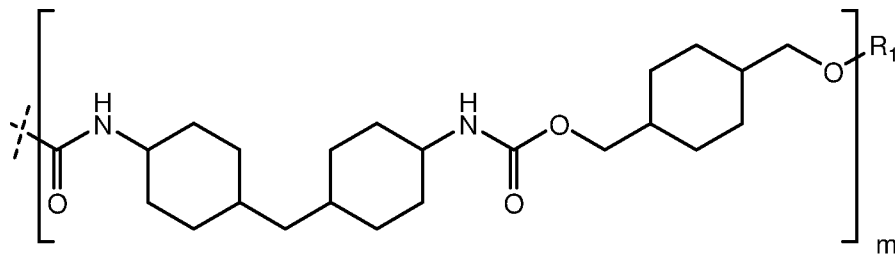
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es
sich bei dem Substrat um eine Fahrzeugkarosserie oder ein Teil einer Fahrzeugkarosserie handelt.

25
14. Pigmentierter wässriger Basislack enthaltend mindestens ein Polyurethanharz (A) als Bindemittel und mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass er 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des pigmentierten wässrigen Basislacks, eines vom Polyurethanharz
30 (A) verschiedenen assoziativen Verdickungsmittels (B) enthält, wobei das assoziative Verdickungsmittel (B) aus mindestens einer Verbindung der folgenden Formel (I) besteht:



mit $n = 0$ bis 50,

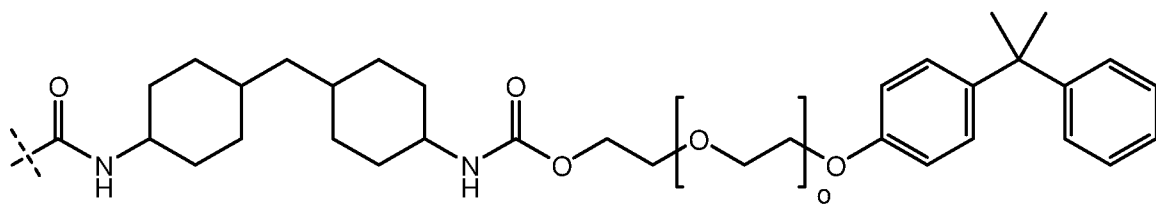
wobei $R =$



mit $m = 0$ bis 10,

5 wobei $R_1 = H$ oder R_2 ,

wobei $R_2 =$



mit $o = 0$ bis 50,

mit der Maßgabe, das für nicht mehr als 50 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I)

10 $m = 0$ und $R_1 = H$ gilt.

15. Farb- und/oder effektgebende mehrschichtige Lackierung auf einem Substrat, welche herstellbar ist durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G18/10 C08G18/32 C08G18/75 C09D175/16 C08G18/68
 C09D175/04 C09D151/08 C09D161/28 C09D5/02
 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)
 C08G C09D 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.
A	DE 100 43 405 C1 (BASF COATINGS AG [DE]) 27 June 2002 (2002-06-27) cited in the application paragraphs [0018], [0039], [0050], [0052], [0057]; example V1 -----	1-15
A	DE 199 48 004 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 12 July 2001 (2001-07-12) cited in the application page 17, line 37 - page 19, line 22 -----	1-15
A	WO 91/15528 A (BASF LACKE & FARBEN AG) 17 October 1991 (1991-10-17) claim 1 -----	1-15
A	& EP 0 521 928 B (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 13 January 1993 (1993-01-13) cited in the application claim 1 -----	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 3 May 2012	Date of mailing of the international search report 04/06/2012
-----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

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 Lanz, Sandra
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053175

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 073 463 A1 (BAYER AG [DE]) 9 March 1983 (1983-03-09) example 6 -----	1-15
A	DE 23 50 454 A1 (CIBA GEIGY AG) 18 April 1974 (1974-04-18) example 27 -----	1-15
A	EP 2 042 575 A1 (ADEKA CORP [JP]) 1 April 2009 (2009-04-01) table 1 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/053175

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10043405	C1	27-06-2002	AT 355335 T 15-03-2006
			AU 9553501 A 22-03-2002
			BR 0114050 A 22-07-2003
			DE 10043405 C1 27-06-2002
			EP 1315778 A2 04-06-2003
			ES 2282297 T3 16-10-2007
			JP 2004508181 A 18-03-2004
			US 2003175434 A1 18-09-2003
			WO 0220672 A2 14-03-2002

DE 19948004	A1	12-07-2001	AT 321800 T 15-04-2006
			AU 7914900 A 10-05-2001
			BR 0014603 A 11-06-2002
			CA 2388518 A1 12-04-2001
			DE 19948004 A1 12-07-2001
			EP 1218434 A1 03-07-2002
			ES 2261246 T3 16-11-2006
			JP 2003511498 A 25-03-2003
			MX PA02003475 A 20-08-2002
			US 6632915 B1 14-10-2003
			WO 0125307 A1 12-04-2001

WO 9115528	A	17-10-1991	AT 110749 T 15-09-1994
			BR 9106292 A 13-04-1993
			DE 4010176 A1 02-10-1991
			DE 59102754 D1 06-10-1994
			DK 0521928 T3 09-01-1995
			EP 0521928 A1 13-01-1993
			ES 2064096 T3 16-01-1995
			JP 7033490 B 12-04-1995
			JP H05501124 A 04-03-1993
			US 5334420 A 02-08-1994
			WO 9115528 A1 17-10-1991

EP 0073463	A1	09-03-1983	DE 3215876 A1 17-03-1983
			EP 0073463 A1 09-03-1983
			US 4622391 A 11-11-1986

DE 2350454	A1	18-04-1974	AR 200030 A1 15-10-1974
			AU 476776 B2 07-10-1976
			AU 6041273 A 20-03-1975
			BE 805879 A1 10-04-1974
			CA 1018303 A1 04-10-1977
			CH 606350 A5 31-10-1978
			DE 2350454 A1 18-04-1974
			ES 419511 A1 16-04-1976
			FR 2202924 A1 10-05-1974
			GB 1445104 A 04-08-1976
			IT 1003203 B 10-06-1976
			JP 1193939 C 12-03-1984
			JP 49097015 A 13-09-1974
			JP 58024463 B 21-05-1983
			NL 7314015 A 16-04-1974
			SU 578898 A3 30-10-1977
			US 3884713 A 20-05-1975

EP 2042575	A1	01-04-2009	CN 101426868 A 06-05-2009
			EP 2042575 A1 01-04-2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/053175

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		KR 20090031513 A	26-03-2009
		US 2009069482 A1	12-03-2009
		WO 2008010466 A1	24-01-2008
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/053175

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C08G18/10	C08G18/32	C08G18/75	C09D175/16	C08G18/68
	C09D175/04	C09D151/08	C09D161/28	C09D5/02	
ADD.					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D 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.
A	DE 100 43 405 C1 (BASF COATINGS AG [DE]) 27. Juni 2002 (2002-06-27) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0018], [0039], [0050], [0052], [0057]; Beispiel V1 -----	1-15
A	DE 199 48 004 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 12. Juli 2001 (2001-07-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 17, Zeile 37 - Seite 19, Zeile 22 -----	1-15
A	WO 91/15528 A (BASF LACKE & FARBEN AG) 17. Oktober 1991 (1991-10-17) Anspruch 1	1-15
A	& EP 0 521 928 B (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 13. Januar 1993 (1993-01-13) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1-15
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
3. Mai 2012	04/06/2012

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 Lanz, Sandra
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 073 463 A1 (BAYER AG [DE]) 9. März 1983 (1983-03-09) Beispiel 6	1-15
A	----- DE 23 50 454 A1 (CIBA GEIGY AG) 18. April 1974 (1974-04-18) Beispiel 27	1-15
A	----- EP 2 042 575 A1 (ADEKA CORP [JP]) 1. April 2009 (2009-04-01) Tabelle 1	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/053175

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10043405	C1	27-06-2002	AT 355335 T 15-03-2006
			AU 9553501 A 22-03-2002
			BR 0114050 A 22-07-2003
			DE 10043405 C1 27-06-2002
			EP 1315778 A2 04-06-2003
			ES 2282297 T3 16-10-2007
			JP 2004508181 A 18-03-2004
			US 2003175434 A1 18-09-2003
			WO 0220672 A2 14-03-2002

DE 19948004	A1	12-07-2001	AT 321800 T 15-04-2006
			AU 7914900 A 10-05-2001
			BR 0014603 A 11-06-2002
			CA 2388518 A1 12-04-2001
			DE 19948004 A1 12-07-2001
			EP 1218434 A1 03-07-2002
			ES 2261246 T3 16-11-2006
			JP 2003511498 A 25-03-2003
			MX PA02003475 A 20-08-2002
			US 6632915 B1 14-10-2003
WO 0125307 A1 12-04-2001			

WO 9115528	A	17-10-1991	AT 110749 T 15-09-1994
			BR 9106292 A 13-04-1993
			DE 4010176 A1 02-10-1991
			DE 59102754 D1 06-10-1994
			DK 0521928 T3 09-01-1995
			EP 0521928 A1 13-01-1993
			ES 2064096 T3 16-01-1995
			JP 7033490 B 12-04-1995
			JP H05501124 A 04-03-1993
			US 5334420 A 02-08-1994
			WO 9115528 A1 17-10-1991

EP 0073463	A1	09-03-1983	DE 3215876 A1 17-03-1983
			EP 0073463 A1 09-03-1983
			US 4622391 A 11-11-1986

DE 2350454	A1	18-04-1974	AR 200030 A1 15-10-1974
			AU 476776 B2 07-10-1976
			AU 6041273 A 20-03-1975
			BE 805879 A1 10-04-1974
			CA 1018303 A1 04-10-1977
			CH 606350 A5 31-10-1978
			DE 2350454 A1 18-04-1974
			ES 419511 A1 16-04-1976
			FR 2202924 A1 10-05-1974
			GB 1445104 A 04-08-1976
			IT 1003203 B 10-06-1976
			JP 1193939 C 12-03-1984
			JP 49097015 A 13-09-1974
			JP 58024463 B 21-05-1983
			NL 7314015 A 16-04-1974
			SU 578898 A3 30-10-1977
US 3884713 A 20-05-1975			

EP 2042575	A1	01-04-2009	CN 101426868 A 06-05-2009
			EP 2042575 A1 01-04-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/053175

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		KR 20090031513 A	26-03-2009
		US 2009069482 A1	12-03-2009
		WO 2008010466 A1	24-01-2008
