

(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
25. Juni 2015 (25.06.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/090799 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B05D 7/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/074898

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. November 2014 (18.11.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13198118.5 18. Dezember 2013 (18.12.2013) EP

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

(72) Erfinder: **STEINMETZ, Bernhard**; Zum Schnellert 19,
97535 Rütschenhausen (DE). **LUHMANN, Nadia**; Am
Berg 14, 97753 Karlstadt-Stetten (DE). **KRUMM, Holger**;
Franz-Hitze-Str. 52, 47807 Krefeld (DE). **HOFFMANN,**
Peter; Erlengrund 215, 48308 Senden (DE). **REUTER,**
Hardy; An der Vogelrute 28, 48167 Münster (DE).
JANKOWSKI, Peggy; Mozartstraße 1, 97261
Güntersleben (DE). **GOH, Stephanie Pei Yüi**; Sternstr. 3,
48145 Münster (DE).

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

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MULTI-LAYER LACQUER FINISH

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCHICHTLACKIERUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a multi-layer lacquer finish on a metal substrate, wherein a base lacquer layer or a plurality of directly consecutive base lacquer layers are produced directly on a metallic substrate coated with a hardened electrophoretic dip painting, a clear lacquer coat is produced directly on the one or the upper of the plurality of said base lacquer layers, and the one or the plurality of base lacquer coatings and the clear lacquer coat are subsequently hardened together. The method is characterized in that at least one base lacquer employed for producing the base lacquer coatings comprises at least one linear hydroxy-functional reaction product (R) having an acid number of less than 20 mg KOH/g, during the production of which at least one compound (v) is employed comprising two functional groups (v.1) and an aliphatic or araliphatic hydrocarbon group (v.2) having 12 to 70 hydrocarbon atoms arranged between the functional groups.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung auf einem metallischen Substrat bei dem eine Basislackschicht oder mehrere direkt aufeinander folgende Basislackschichten direkt auf einem mit einer gehärteten Elektrotauchlackierung beschichteten metallischen Substrat hergestellt werden, direkt auf der einen oder der obersten der mehreren Basislackschichten eine Klarlackschicht hergestellt wird und anschließend die eine oder die mehreren Basislackschichten und die Klarlackschicht gemeinsam gehärtet werden und welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens ein zur Herstellung der Basislackschichten eingesetzter Basislack mindestens ein lineares hydroxyfunktionelles Reaktionsprodukt (R) mit einer Säurezahl kleiner 20 mg KOH/g, bei dessen Herstellung mindestens eine Verbindung (v) enthaltend zwei funktionelle Gruppen (v.1) sowie einen zwischen den funktionellen Gruppen angeordneten aliphatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest (v.2) mit 12 bis 70 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird, umfasst.

WO 2015/090799 A1

Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung bei dem eine Basislackschicht oder mehrere direkt aufeinander
5 folgende Basislackschichten direkt auf einem mit einer gehärteten Elektrotauchlackierung beschichteten metallischen Substrat hergestellt werden, direkt auf der einen oder der obersten der mehreren Basislackschichten eine Klarlackschicht hergestellt wird und anschließend die eine oder die mehreren Basislackschichten und
10 die Klarlackschicht gemeinsam gehärtet werden. Zudem betrifft die vorliegende Erfindung eine Mehrschichtlackierung, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde.

Mehrschichtlackierungen auf metallischen Substraten, beispielsweise Mehrschichtlackierungen im Bereich der Automobilindustrie, sind bekannt. In der Regel
15 umfassen solche Mehrschichtlackierungen, vom metallischen Substrat aus betrachtet, eine Elektrotauchlackschicht, eine direkt auf die Elektrotauchlackschicht aufgebrachte, meist als Füllerschicht bezeichnete Schicht, mindestens eine Farb- und/oder Effektpigmente enthaltende und in der Regel als Basislackschicht bezeichnete Schicht
sowie eine Klarlackschicht.

20 Die grundsätzlichen Zusammensetzungen und Funktionen der genannten Schichten und der zum Aufbau diese Schichten notwendigen Beschichtungsmittel, das heißt Elektrotauchlacke, so genannte Füller, als Basislacke bekannte Farb- und/oder Effektpigmente enthaltende Beschichtungsmittel und Klarlacke, sind bekannt. So dient
25 beispielsweise die elektrophoretisch aufgebrachte Elektrotauchlackschicht grundsätzlich dem Korrosionsschutz des Substrats. Die so genannte Füllerschicht dient hauptsächlich dem Schutz vor mechanischer Beanspruchung wie beispielsweise Steinschlag und zudem dem Ausfüllen von Unebenheiten des Substrats. Die nächste, als Basislackschicht bezeichnete Schicht ist hauptverantwortlich für die Erzeugung von
30 ästhetischen Eigenschaften wie der Farbe und/oder Effekten wie dem Flop, während die

dann folgende Klarlackschicht insbesondere der Kratzfestigkeit sowie dem Glanz der Mehrschichtlackierung dient.

Die Herstellung dieser Mehrschichtlackierungen erfolgt in der Regel so, dass zunächst
5 ein Elektrottauchlack, insbesondere ein kathodischer Elektrottauchlack elektrophoretisch
auf dem metallischen Substrat, beispielsweise einer Automobilkarosserie, aufgebracht
beziehungsweise abgeschieden wird. Das metallische Substrat kann vor der
Abscheidung des Elektrottauchlacks unterschiedlich vorbehandelt werden,
beispielsweise können bekannte Konversionsbeschichtungen wie Phosphatschichten,
10 insbesondere Zinkphosphatschichten, aufgebracht werden. Der Abscheideprozess des
Elektrottauchlacks findet in der Regel in entsprechenden Elektrottauchlackbecken statt.
Nach dem Auftrag wird das beschichtete Substrat aus dem Becken entfernt,
gegebenenfalls gespült und abgelüftet und/oder zwischengetrocknet, und schließlich
wird der aufgetragene Elektrottauchlack gehärtet. Dabei werden Schichtdicken von etwa
15 15 bis 25 Mikrometer angestrebt. Anschließend wird der so genannte Füller direkt auf
die gehärtete Elektrottauchlackschicht aufgetragen, gegebenenfalls abgelüftet und/oder
zwischengetrocknet und anschließend gehärtet. Damit die gehärtete Füllerschicht die
oben genannten Aufgaben erfüllen kann, werden Schichtdicken von beispielsweise 25
bis 45 Mikrometern angestrebt. Direkt auf die gehärtete Füllerschicht wird anschließend
20 ein so genannter Farb- und/oder Effektpigmente enthaltener Basislack aufgebracht,
dieser gegebenenfalls abgelüftet und/oder zwischengetrocknet und auf die so
hergestellte Basislackschicht ohne separate Härtung direkt ein Klarlack aufgebracht.
Anschließend werden die Basislackschicht und die gegebenenfalls zuvor ebenfalls
abgelüftete und/oder zwischengetrocknete Klarlackschicht gemeinsam gehärtet (nass-
25 in-nass-Verfahren). Während die gehärtete Basislackschicht grundsätzlich
vergleichsweise geringe Schichtdicken von beispielsweise 10 bis 30 Mikrometer
aufweist, werden für die gehärtete Klarlackschicht Schichtdicken von beispielsweise 30
bis 60 Mikrometer angestrebt, um die beschriebenen anwendungstechnologischen
Eigenschaften zu erreichen. Das Aufbringen von Füller, Basislack und Klarlack kann
30 beispielsweise über die dem Fachmann bekannten Applikationsmethoden der
pneumatischen und/oder elektrostatischen Sprühapplikation erfolgen. Füller und

Basislack werden heutzutage schon aus ökologischen Gründen vermehrt als wässrige Beschichtungsstoffe eingesetzt.

Solche Mehrschichtlackierungen sowie Verfahren zu deren Herstellung werden beispielsweise in DE 199 48 004 A1, Seite 17, Zeile 37, bis Seite 19, Zeile 22, oder auch in 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] beschrieben.

10 Auch wenn die so hergestellten Mehrschichtlackierungen die von der Automobilindustrie gestellten Anforderungen an anwendungstechnologische Eigenschaften und ästhetisches Profil in der Regel erfüllen können, rückt aus ökologischen und ökonomischen Motiven heutzutage immer mehr die Vereinfachung des beschriebenen und vergleichsweise komplexen Herstellprozesses in den Fokus der
15 Automobilhersteller.

So gibt es Ansätze, bei denen versucht wird, auf den separaten Härtungsschritt des direkt auf die gehärtete Elektrotauchlackschicht aufgetragenen Beschichtungsmittels (des im Rahmen des oben beschriebenen Standardverfahrens als Füller bezeichneten
20 Beschichtungsmittels) zu verzichten, gegebenenfalls dabei auch die Schichtdicke der aus diesem Beschichtungsmittel hergestellten Beschichtungsschicht herabzusetzen. In der Fachwelt wird diese also nicht separat gehärtete Beschichtungsschicht dann häufig als Basislackschicht (und nicht mehr als Füllerschicht) bezeichnet beziehungsweise in Abgrenzung zu einer darauf aufgetragenen zweiten Basislackschicht als erste
25 Basislackschicht bezeichnet. Teilweise wird sogar versucht, vollständig auf diese Beschichtungsschicht zu verzichten (wobei dann also lediglich eine so genannte Basislackschicht direkt auf der Elektrotauchlackschicht hergestellt wird, welche ohne separaten Härtungsschritt mit einem Klarlack überschichtet wird, letztlich also ebenfalls auf einen separaten Härtungsschritt verzichtet wird). Anstelle des separaten
30 Härtungsschritts und eines zusätzlichen abschließenden Härtungsschritts soll also

lediglich ein abschließender Härtungsschritt nach Applikation aller auf der Elektrotauchlackschicht aufgetragenen Beschichtungsschichten erfolgen.

Gerade das Verzichtens eines separaten Härtungsschritts des direkt auf die Elektrotauchlackschicht aufgetragenen Beschichtungsmittels ist unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten sehr vorteilhaft. Denn dies führt zu Energieeinsparung und der gesamte Herstellungsprozess kann selbstverständlich wesentlich stringenter und zügiger ablaufen.

Statt des separaten Härtungsschritts ist es also von Vorteil, dass die direkt auf der Elektrotauchlackschicht hergestellte Beschichtungsschicht lediglich bei Raumtemperatur abgelüftet und/oder bei erhöhten Temperaturen zwischengetrocknet wird, ohne dabei eine Härtung, die bekanntermaßen regelmäßig erhöhte Härtungstemperaturen und/oder lange Härtungszeiten benötigt, durchzuführen.

Problematisch ist jedoch, dass bei dieser Form der Herstellung heutzutage oft nicht die geforderten anwendungstechnologischen und ästhetischen Eigenschaften erlangt werden können.

Ein immer wieder auftretendes Problem von Mehrschichtlackierungen in der Automobilindustrie liegt darin, dass zum Teil die gerade bei Lackierung von Automobilen sehr wichtige Schlagfestigkeit nicht erreicht wird.

Als Schlagfestigkeit wird die mechanische Widerstandsfähigkeit von Beschichtungen gegen schnelle Verformung bezeichnet. Von hoher Relevanz ist dabei insbesondere die Steinschlagfestigkeit, das heißt die Beständigkeit einer Lackierung gegen mit hoher Geschwindigkeit auf die Lackierungsoberfläche schlagende Steine. Denn im Gebrauch sind Automobillackierungen gerade diesem Steinschlag sehr intensiv ausgesetzt.

Besonders ausgeprägt ist diese Problematik bei Mehrschichtlackierungen, die auf eine Füllerschicht komplett verzichten bzw. eine nur sehr dünne Füllerschicht aufweisen.

Hinzu kommt, dass heutzutage der Ersatz von Beschichtungsmitteln auf Basis organischer Lösemittel durch wässrige Beschichtungsmittel immer wichtiger wird, um den steigenden Anforderungen an die Umweltverträglichkeit Rechnung zu tragen.

5

Von Vorteil wäre demnach ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem auf einen wie oben beschriebenen separaten Härtungsschritt des direkt auf die Elektrotacklackerschicht aufgetragenen Beschichtungsmittels verzichtet werden kann und die hergestellte Mehrschichtlackierung trotzdem eine ausgezeichnete Schlagfestigkeit aufweist.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demzufolge, ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung auf metallischen Substraten zu finden, bei dem das direkt auf die Elektrotacklackierung aufgetragene Beschichtungsmittel nicht separat gehärtet wird, sondern bei dem dieses Beschichtungsmittel stattdessen in einem gemeinsamen Härtungsschritt mit weiteren danach aufgetragenen Beschichtungsschichten gehärtet wird. Trotz dieser Verfahrensvereinfachung sollten die resultierenden Mehrschichtlackierungen eine ausgezeichnete Schlagfestigkeit aufweisen, sodass die Mehrschichtlackierungen insbesondere die hohen Anforderungen der Automobilhersteller und deren Kunden an die anwendungstechnologischen Eigenschaften der Mehrschichtlackierung erfüllen. Gleichzeitig sollten die auf die gehärtete Elektrotacklackierung, aber vor einem Klarlack aufgetragenen Beschichtungsmittel wässrig sein, um den wachsenden Anforderungen an das ökologische Profil von Lackierungen zu erfüllen.

15

20

25

Es wurde gefunden, dass die genannten Aufgaben gelöst werden konnten durch ein neues Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung (M) auf einem metallischen Substrat (S) umfassend

(1) Herstellung einer gehärteten Elektrotauchlackschicht (E.1) auf dem metallischen Substrat (S) durch elektrophoretisches Aufbringen eines Elektrotauchlacks (e.1) auf das Substrat (S) und anschließende Härtung des Elektrotauchlacks (e.1),

5 (2) Herstellung (2.1) einer Basislackschicht (B.2.1) oder (2.2) mehrerer direkt aufeinander folgender Basislackschichten (B.2.2.x) direkt auf der gehärteten Elektrotauchlackschicht (E.1) durch (2.1) Aufbringen eines wässrigen Basislacks (b.2.1) direkt auf die Elektrotauchlackschicht (E.1) oder (2.2) direkt aufeinanderfolgendes Aufbringen von mehreren Basislacken (b.2.2.x) auf die Elektrotauchlackschicht (E.1),

10

(3) Herstellung einer Klarlackschicht (K) direkt auf (3.1) der Basislackschicht (B.2.1) oder (3.2) der obersten Basislackschicht (B.2.2.x) durch Aufbringen eines Klarlacks (k) direkt auf (3.1) die Basislackschicht (B.2.1) oder (3.2) die oberste Basislackschicht (B.2.2.x),

15

(4) gemeinsame Härtung der (4.1) Basislackschicht (B.2.1) und der Klarlackschicht (K) oder (4.2) der Basislackschichten (B.2.2.x) und der Klarlackschicht (K),

dadurch gekennzeichnet, dass

20

der Basislack (b.2.1) oder mindestens einer der Basislacke (b.2.2.x) mindestens ein lineares hydroxyfunktionelles Reaktionsprodukt (R) mit einer Säurezahl kleiner 20 mg KOH/g, bei dessen Herstellung mindestens eine Verbindung (v) enthaltend zwei funktionelle Gruppen (v.1) sowie einen zwischen den funktionellen Gruppen angeordneten aliphatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest (v.2) mit 12 bis 70 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird, umfasst.

25

Das oben genannte Verfahren wird in der Folge auch als erfindungsgemäßes Verfahren bezeichnet und ist dementsprechend Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind der weiter unten folgenden Beschreibung sowie den Unteransprüchen zu entnehmen.

30

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Mehrschichtlackierung, die anhand des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt wurde.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Mehrschichtlackierungen unter Verzicht auf einen separaten Härtungsschritt der direkt auf der Elektrotauchlackschicht hergestellten Beschichtungsschicht. Der besseren Übersichtlichkeit halber wird diese Beschichtungsschicht im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Basislackschicht bezeichnet. Statt separater Härtung wird diese
- 10 Basislackschicht zusammen mit gegebenenfalls weiteren Basislackschichten unterhalb der Klarlackschicht und der Klarlackschicht gemeinsam gehärtet. Trotzdem resultieren durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens Mehrschichtlackierungen, die ausgezeichnete Haftung bei Belastung durch Steinschläge aufweisen. Weiterhin ist es möglich, die entsprechenden Basislackschichten mit wässrigen Beschichtungsmitteln
- 15 aufzubauen, um dadurch auch den ökologischen Anforderungen gerecht zu werden.

Zunächst seien einige im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Begriffe erläutert.

- 20 Sofern im Rahmen dieser Anmeldung Normen, z.B. DIN- oder ISO-Normen zitiert werden, versteht sich unter der zitierten Norm, sofern nicht gesondert angegeben, die am Tag der Einreichung gültige Fassung der jeweiligen Norm.

- Das Aufbringen eines Beschichtungsmittels auf ein Substrat beziehungsweise das
- 25 Herstellen einer Beschichtungsschicht auf einem Substrat verstehen sich wie folgt. Das jeweilige Beschichtungsmittel wird so aufgebracht, dass die daraus hergestellte Beschichtungsschicht auf dem Substrat angeordnet ist, jedoch nicht zwangsläufig in direktem Kontakt mit dem Substrat stehen muss. Zwischen der Beschichtungsschicht und dem Substrat können beispielsweise noch andere Schichten angeordnet sein.
- 30 Beispielsweise wird in Stufe (1) die gehärtete Elektrotauchlackschicht (E.1) auf dem metallischen Substrat (S) hergestellt, jedoch kann zwischen dem Substrat und der

Elektrotauchlackschicht noch eine wie weiter unten beschriebene Konversionsbeschichtung wie eine Zinkphosphatierung angeordnet sein.

5 Dasselbe Prinzip gilt für das Aufbringen eines Beschichtungsmittels (b) auf eine mittels eines anderen Beschichtungsmittels (a) hergestellte Beschichtungsschicht (A) beziehungsweise die Herstellung einer Beschichtungsschicht (B) auf einer anderen Beschichtungsschicht (A), die beispielsweise auf dem metallischen Substrat (S) angeordnet ist. Die Beschichtungsschicht (B) muss nicht zwangsläufig mit der Beschichtungsschicht (A) in Kontakt stehen, sie muss lediglich darüber, das heißt auf
10 der vom metallischen Substrat abgewandten Seite der Beschichtungsschicht (A) angeordnet sein.

Im Unterschied dazu versteht sich das Aufbringen eines Beschichtungsmittels direkt auf ein Substrat beziehungsweise das Herstellen einer Beschichtungsschicht direkt auf
15 einem Substrat wie folgt. Das jeweilige Beschichtungsmittel wird so aufgebracht, dass die daraus hergestellte Beschichtungsschicht auf dem Substrat angeordnet ist und in direktem Kontakt mit dem Substrat steht. Zwischen Beschichtungsschicht und Substrat ist also insbesondere keine andere Schicht angeordnet. Selbiges gilt selbstverständlich für das Aufbringen eines Beschichtungsmittels (b) direkt auf eine mittels eines anderen Beschichtungsmittels (a) hergestellte Beschichtungsschicht (A) beziehungsweise die
20 Herstellung einer Beschichtungsschicht (B) direkt auf einer anderen Beschichtungsschicht (A), die beispielsweise auf dem metallischen Substrat (S) angeordnet ist. In diesem Fall stehen die beiden Beschichtungsschichten in direktem Kontakt, sind also direkt aufeinander angeordnet. Insbesondere befindet sich keine
25 weitere Schicht zwischen den Beschichtungsschichten (A) und (B).

Dasselbe Prinzip gilt selbstverständlich für ein direkt aufeinanderfolgendes Aufbringen von Beschichtungsmitteln beziehungsweise die Herstellung von direkt aufeinanderfolgenden Beschichtungsschichten.

30

Unter Ablüften, Zwischentrocknen und Härten werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die dem Fachmann im Zusammenhang mit Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen geläufigen Begriffsinhalte verstanden.

5 Somit versteht sich der Begriff Ablüften grundsätzlich als Bezeichnung für das Verdunsten beziehungsweise Verdunsten lassen von organischen Lösemitteln und/oder Wasser eines im Rahmen der Herstellung einer Lackierung aufgetragenen Beschichtungsmittels bei meist Umgebungstemperatur (das heißt Raumtemperatur),
10 beispielsweise 15 bis 35°C für eine Dauer von beispielsweise 0,5 bis 30 min. Während des Ablüftens verdunsten also organische Lösemittel und/oder Wasser, die in dem aufgetragenen Beschichtungsmittel enthalten sind. Da das Beschichtungsmittel jedenfalls direkt nach dem Auftragen und zu Beginn des Ablüftens noch fließfähig ist, kann es während des Ablüftens verlaufen. Denn zumindest ein durch Spritzapplikation aufgetragenes Beschichtungsmittel wird in der Regel tröpfchenförmig und nicht in
15 homogener Dicke aufgetragen. Es ist aber durch die enthaltenen organischen Lösemittel und/oder Wasser fließfähig und kann somit durch das Verlaufen einen homogenen, glatten Beschichtungsfilm bilden. Gleichzeitig verdunsten organische Lösemittel und/oder Wasser sukzessive, sodass nach der Ablüftphase eine vergleichsweise glatte Beschichtungsschicht entstanden ist, die im Vergleich zum
20 aufgetragenen Beschichtungsmittel weniger Wasser und/oder Lösemittel enthält. Die Beschichtungsschicht liegt nach dem Ablüften aber noch nicht im gebrauchsfertigen Zustand vor. Sie ist zwar beispielsweise nicht mehr fließfähig, aber noch weich beziehungsweise klebrig, gegebenenfalls lediglich angetrocknet. Insbesondere ist die Beschichtungsschicht noch nicht wie weiter unten beschrieben gehärtet.

25 Unter Zwischentrocknen versteht man somit ebenfalls das Verdunsten beziehungsweise Verdunsten lassen von organischen Lösemitteln und/oder Wasser eines im Rahmen der Herstellung einer Lackierung aufgetragenen Beschichtungsmittels, meist bei gegenüber der Umgebungstemperatur erhöhter Temperatur von beispielsweise 40 bis 90°C, für
30 eine Dauer von beispielsweise 1 bis 60 min. Auch beim Zwischentrocknen wird damit das aufgetragene Beschichtungsmittel einen Anteil von organischen Lösemitteln

und/oder Wasser verlieren. Bezogen auf ein bestimmtes Beschichtungsmittel gilt in der Regel, dass das Zwischentrocknen im Vergleich zum Ablüften bei beispielsweise höheren Temperaturen und/oder für einen längeren Zeitraum von stattem geht, sodass im Vergleich zum Ablüften auch ein höherer Anteil von organischen Lösemitteln und/oder Wasser aus der aufgetrachten Beschichtungsschicht entweicht. Aber auch durch das Zwischentrocknen erhält man keine Beschichtungsschicht im gebrauchsfertigen Zustand, das heißt keine wie weiter unten beschrieben gehärtete Beschichtungsschicht. Eine typische Abfolge von Ablüften und Zwischentrocknen wäre beispielsweise, eine aufgetrachte Beschichtungsschicht für 5 min bei Umgebungstemperatur abzulüften und dann bei 80°C für 10 min zwischenzutrocknen. Eine abschließende Abgrenzung beider Begriffe voneinander ist jedoch weder notwendig noch gewollt. Der reinen Übersichtlichkeit halber werden diese Begriffe verwendet, um deutlich zu machen, dass eine der unten beschriebenen Härtung vorausgehende, variable und sequenzielle Konditionierung einer Beschichtungsschicht stattfinden kann, bei der – abhängig vom Beschichtungsmittel, der Abdunsttemperatur und Abdunstdauer – ein mehr oder weniger hoher Anteil der im Beschichtungsmittel enthaltenen organischen Lösemittel und/oder Wasser abdunsten kann. Gegebenenfalls kann dabei sogar bereits ein Anteil der in den Beschichtungsmittel enthaltenen Polymere als Bindemittel wie unten beschrieben miteinander vernetzen oder verschlaufen. Sowohl beim Ablüften als auch beim Zwischentrocknen wird aber keine gebrauchsfertige Beschichtungsschicht erhalten, wie dies bei der unten beschriebenen Härtung der Fall ist. Demzufolge ist die Härtung eindeutig vom Ablüften und Zwischentrocknen abgegrenzt.

Demnach versteht sich unter Härtung einer Beschichtungsschicht die Überführung einer solchen Schicht in den gebrauchsfertigen Zustand, das heißt also in einen Zustand, in der das mit der jeweiligen Beschichtungsschicht ausgestattete Substrat transportiert, gelagert und bestimmungsgemäß verwendet werden kann. Eine gehärtete Beschichtungsschicht ist also insbesondere nicht mehr weich oder klebrig, sondern als fester Beschichtungsfilm konditioniert, der auch bei weiterer Aussetzung mit wie weiter

unten beschriebenen Härtingsbedingungen seine Eigenschaften wie Härte oder Haftung auf dem Untergrund nicht mehr wesentlich ändert.

5 Bekanntermaßen können Beschichtungsmittel grundsätzlich physikalisch und/oder chemisch gehärtet werden, je nach enthaltenen Komponenten wie Bindemitteln und Vernetzungsmitteln. Bei der chemischen Härtung kommen die thermisch-chemische Härtung und die aktinisch-chemische Härtung in Betracht. Ein Beschichtungsmittel kann, beispielsweise sofern es thermisch-chemisch härtbar ist, selbst- und/oder fremdvernetzend sein. Unter der Angabe, dass ein Beschichtungsmittel selbst- und/oder
10 fremdvernetzend ist, ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verstehen, dass dieses Beschichtungsmittel Polymere als Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzungsmittel enthält, die entsprechend miteinander vernetzen können. Die zugrunde liegenden Mechanismen sowie einsetzbare Bindemittel und Vernetzungsmittel werden weiter unten beschrieben.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „physikalisch härtbar“ beziehungsweise der Begriff „physikalische Härtung“ die Bildung einer gehärteten Beschichtungsschicht durch Abgabe von Lösemittel aus Polymerlösungen oder Polymerdispersionen, wobei die Härtung durch eine Verschlaufung von Polymerketten
20 erreicht wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „thermisch-chemisch härtbar“ beziehungsweise der Begriff „thermisch-chemische Härtung“ die durch chemische Reaktion von reaktiven funktionellen Gruppen initiierte Vernetzung einer Lackschicht
25 (Bildung einer gehärteten Beschichtungsschicht), wobei die energetische Aktivierung dieser chemischen Reaktion durch thermische Energie möglich ist. Dabei können unterschiedliche funktionelle Gruppen, die zueinander komplementär sind, miteinander reagieren (komplementäre funktionelle Gruppen) und/oder die Bildung der gehärteten Schicht beruht auf der Reaktion von autoreaktiven Gruppen, das heißt also funktionellen
30 Gruppen, die untereinander mit Gruppen ihrer Art reagieren. Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen und autoreaktiver funktioneller Gruppen

sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 665 A1, Seite 7, Zeile 28, bis Seite 9, Zeile 24, bekannt.

Bei dieser Vernetzung kann es sich um eine Selbstvernetzung und/oder eine
5 Fremdvernetzung handeln. Sind beispielsweise die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen bereits in einem als Bindemittel eingesetzten organischen Polymer, beispielsweise einem Polyester, einem Polyurethan oder einen Poly(meth)acrylat vorhanden, liegt eine Selbstvernetzung vor. Eine Fremdvernetzung
10 liegt beispielsweise vor, wenn ein (erstes) organisches Polymer enthaltend bestimmte funktionelle Gruppen, beispielsweise Hydroxylgruppen, mit einem an sich bekannten Vernetzungsmittel, beispielsweise einem Polyisocyanat und/oder einem Melaminharz, reagiert. Das Vernetzungsmittel enthält also reaktive funktionelle Gruppen, die zu den in dem als Bindemittel eingesetzten (ersten) organischen Polymer vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen komplementär sind.

15 Insbesondere im Fall der Fremdvernetzung kommen die an sich bekannten Einkomponenten- und Mehrkomponentensysteme, insbesondere Zweikomponentensysteme in Betracht.

20 In Einkomponenten-Systemen liegen die zu vernetzenden Komponenten, beispielsweise organische Polymere als Bindemittel und Vernetzungsmittel, nebeneinander, das heißt in einer Komponente, vor. Voraussetzung hierfür ist, dass die zu vernetzenden Komponenten erst bei höheren Temperaturen von beispielsweise über 100°C miteinander reagieren, das heißt Härtingsreaktionen eingehen. Andernfalls müssten die
25 zu vernetzenden Komponenten getrennt voneinander gelagert werden und erst kurz vor dem Aufbringen auf ein Substrat miteinander vermischt werden, um eine vorzeitige zumindest anteilige thermisch-chemische Härtung zu vermeiden (vergleiche Zweikomponenten-Systeme). Als beispielhafte Kombination seien hydroxyfunktionelle Polyester und/oder Polyurethane mit Melaminharzen und/oder blockierten
30 Polyisocyanaten als Vernetzungsmittel genannt.

In Zweikomponenten-Systemen liegen die zu vernetzenden Komponenten, beispielsweise die organischen Polymere als Bindemittel und die Vernetzungsmittel, getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vor, die erst kurz vor der Applikation zusammengegeben werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn die zu vernetzenden Komponenten bereits bei Umgebungstemperaturen oder leicht erhöhten Temperaturen von beispielsweise 40 bis 90°C miteinander reagieren. Als beispielhafte Kombination seien hydroxyfunktionelle Polyester und/oder Polyurethane und/oder Poly(meth)acrylate mit freien Polyisocyanaten als Vernetzungsmittel genannt.

Es ist auch möglich, dass ein organisches Polymer als Bindemittel sowohl selbstvernetzende als auch fremdvernetzende funktionelle Gruppen aufweist und dann mit Vernetzungsmitteln kombiniert wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter „aktinisch-chemisch härtbar“ beziehungsweise dem Begriff „aktinisch-chemische Härtung“ die Tatsache zu verstehen, dass die Härtung unter Anwendung aktinischer Strahlung, nämlich elektromagnetischer Strahlung wie nahes Infrarot (NIR) und UV-Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, sowie Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zur Härtung möglich ist. Die Härtung durch UV-Strahlung wird üblicherweise durch radikalische oder kationische Photoinitiatoren initiiert. Typische aktinisch härtbare funktionelle Gruppen sind Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, wobei hierbei in der Regel radikalische Photoinitiatoren zum Einsatz kommen. Der aktinischen Härtung liegt also ebenfalls eine chemische Vernetzung zugrunde.

Selbstverständlich wird bei der Härtung eines als chemisch härtbar gekennzeichnetes Beschichtungsmittel immer auch eine physikalische Härtung, das heißt eine Verschlaufung von Polymerketten, auftreten. Trotzdem wird ein solches Beschichtungsmittel dann als chemisch härtbar bezeichnet.

Aus Obigem folgt, dass je nach Art des Beschichtungsmittels und den darin enthaltenen Komponenten eine Härtung durch unterschiedliche Mechanismen bewirkt wird, die

selbstverständlich auch unterschiedliche Bedingungen bei der Härtung notwendig machen, insbesondere unterschiedliche Härtungstemperaturen und Härtungsdauern.

- Im Falle eines rein physikalisch härtenden Beschichtungsmittels erfolgt eine Härtung
5 bevorzugt zwischen 15 und 90°C über einen Zeitraum von 2 bis 48 Stunden. In diesem Fall unterscheidet sich die Härtung vom Ablüften und/oder Zwischentrocknen also gegebenenfalls lediglich durch die Dauer der Konditionierung der Beschichtungsschicht. Eine Differenzierung zwischen Ablüften und Zwischentrocknen ist zudem nicht sinnvoll. Möglich wäre beispielsweise, eine durch Aufbringen eines physikalisch härtbaren
10 Beschichtungsmittels hergestellte Beschichtungsschicht zunächst bei 15 bis 35°C für eine Dauer von beispielsweise 0,5 bis 30 min abzulüften beziehungsweise zwischenzutrocknen und anschließend bei 50°C für eine Dauer von 5 Stunden zu härten.
- 15 Bevorzugt sind die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzenden Beschichtungsmittel, das heißt Elektrotauchlacke, wässrige Basislacke und Klarlacke aber jedenfalls thermisch-chemisch härtbar, insbesondere bevorzugt thermisch-chemisch härtbar und fremdvernetzend.
- 20 Grundsätzlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt dabei, dass die Härtung von Einkomponenten-Systemen bevorzugt bei Temperaturen von 100 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 180°C für eine Dauer von 5 bis 60 min, bevorzugt 10 bis 45 min durchgeführt wird, da diese Bedingungen in der Regel notwendig sind, um die Beschichtungsschicht durch chemische Vernetzungsreaktionen in eine gehärtete
25 Beschichtungsschicht zu überführen. Dementsprechend gilt, dass eine vor der Härtung stattfindende Ablüft- und/oder Zwischentrocknungsphase bei geringeren Temperaturen und/oder für kürzere Zeiten erfolgt. Beispielsweise kann in einem solchen Fall bei 15 bis 35°C für eine Dauer von beispielsweise 0,5 bis 30 min abgelüftet werden und/oder bei einer Temperatur von beispielsweise 40 bis 90°C für eine Dauer von beispielsweise 1
30 bis 60 min zwischengetrocknet werden.

Grundsätzlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt, dass die Härtung von Zweikomponenten-Systemen bei Temperaturen von beispielsweise 15 bis 90°C, bevorzugt 40 bis 90°C für eine Dauer von 5 bis 80 min, bevorzugt 10 bis 50 min durchgeführt wird. Dementsprechend gilt, dass eine vor der Härtung stattfindende Ablüft- und/oder Zwischentrocknungsphase bei geringeren Temperaturen und/oder für kürzere Zeiten erfolgt. Beispielsweise ist es in einem solchen Fall nicht mehr sinnvoll, zwischen den Begriffen Abdunsten und Zwischentrocknen zu unterscheiden. Eine der Härtung vorausgehende Ablüft- beziehungsweise Zwischentrocknungsphase kann beispielsweise bei 15 bis 35°C für eine Dauer von beispielsweise 0,5 bis 30 min ablaufen, jedoch jedenfalls bei geringeren Temperaturen und/oder für geringere Zeiten als die dann folgende Härtung.

Dies schließt natürlich nicht aus, dass ein Zweikomponenten-System bei höheren Temperaturen gehärtet wird. Beispielsweise werden im weiter unten genauer beschriebenen Schritt (4) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Basislackschicht oder mehrere Basislackschichten gemeinsam mit einer Klarlackschicht gehärtet. Sind innerhalb der Schichten sowohl Einkomponenten- als auch Zweikomponenten-Systeme vorhanden, beispielsweise ein Einkomponenten-Basislack und ein Zweikomponenten-Klarlack, so richtet sich die gemeinsame Härtung selbstverständlich nach den für das Einkomponenten-System notwendigen Härtungsbedingungen.

Alle im Rahmen der vorliegenden Erfindung erläuterten Temperaturen verstehen sich als Temperatur des Raumes, in dem sich das beschichtete Substrat befindet. Gemeint ist also nicht, dass das Substrat selbst die entsprechende Temperatur aufweisen muss.

Das erfindungsgemäße Verfahren

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Mehrschichtlackierung auf einem metallischen Substrat (S) aufgebaut.

Als metallische Substrate (S) kommen grundsätzlich Substrate enthaltend oder bestehend aus beispielsweise Eisen, Aluminium, Kupfer, Zink, Magnesium und deren Legierungen sowie Stahl in unterschiedlichsten Formen und Zusammensetzungen in Betracht. Bevorzugt sind Eisen- und Stahlsubstrate, beispielsweise typische Eisen- und

5 Stahlsubstrate wie sie im Bereich der Automobilindustrie eingesetzt werden. Die Substrate können an sich beliebig geformt sein, das heißt es kann sich beispielsweise um einfache Bleche oder auch um komplexe Bauteile wie insbesondere Automobilkarosserien und Teile davon handeln.

10 Die metallischen Substrate (S) können vor der Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens auf an sich bekannte Weise vorbehandelt werden, das heißt beispielsweise gereinigt und/oder mit bekannten Konversionsbeschichtungen versehen werden. Eine Reinigung kann mechanisch beispielsweise mittels Wischen, Schleifen und/oder Polieren und/oder chemisch mittels Beizverfahren durch Anätzen in Säure- oder

15 Laugenbädern, beispielsweise mittels Salz- oder Schwefelsäure erfolgen. Auch die Reinigung mit organischen Lösemitteln oder wässrigen Reinigern ist natürlich möglich. Eine Vorbehandlung durch Aufbringen von Konversionsbeschichtungen, insbesondere mittels Phosphatierung und/oder Chromatierung, bevorzugt Phosphatierung kann ebenfalls stattfinden. Bevorzugt werden die metallischen Substrate jedenfalls

20 konversionsbeschichtet, insbesondere phosphatiert, bevorzugt mit einer Zinkphosphatierung versehen.

In Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch elektrophoretisches Aufbringen eines Elektrotauchlacks (e.1) auf das Substrat (S) und anschließende

25 Härtung des Elektrotauchlacks (e.1) eine gehärtete Elektrotauchlackschicht (E.1) auf dem metallischen Substrat (S) hergestellt.

Der in Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Elektrotauchlack (e.1) kann ein kathodischer oder anodischer Elektrotauchlack sein. Bevorzugt handelt es sich

30 um einen kathodischen Elektrotauchlack. Elektrotauchlacke sind dem Fachmann seit langem bekannt. Es handelt sich um wässrige Beschichtungsstoffe, die anionische oder

kationische Polymere als Bindemittel enthalten. Diese Polymere enthalten funktionelle Gruppen, die potentiell anionisch sind, das heißt in anionische Gruppen überführt werden können, beispielsweise Carbonsäuregruppen, oder funktionelle Gruppen, die potentiell kationisch sind, das heißt in kationische Gruppen überführt werden können, beispielsweise Aminogruppen. Die Überführung in geladene Gruppen wird in der Regel durch den Einsatz entsprechender Neutralisationsmittel (organische Amine (anionisch), organische Carbonsäuren wie Ameisensäure (kationisch)) erreicht, wodurch dann die anionischen oder kationischen Polymere entstehen. Die Elektrottauchlacke enthalten in der Regel und damit bevorzugt zusätzlich typische Korrosionsschutzpigmente. Die im Rahmen der Erfindung bevorzugten kathodischen Elektrottauchlacke enthalten bevorzugt kathodische Epoxidharze, insbesondere in Kombination mit an sich bekannten blockierten Polyisocyanaten. Beispielhaft sei auf die in WO 9833835 A1, WO 9316139 A1, WO 0102498 A1 und WO 2004018580 A1 beschriebenen Elektrottauchlacke verwiesen.

Der Elektrottauchlack (e.1) ist also bevorzugt ein jedenfalls chemisch-thermisch härthbares Beschichtungsmittel, wobei er insbesondere fremdvernetzend ist. Bevorzugt ist der Elektrottauchlack (e.1) ein Einkomponenten-Beschichtungsmittel. Bevorzugt enthält der Elektrottauchlack (e.1) ein hydroxyfunktionelles Epoxidharz als Bindemittel und ein vollständig blockiertes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel. Das Epoxidharz ist bevorzugt kathodisch, wobei es insbesondere Aminogruppen enthält.

Auch das im Rahmen der Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens stattfindende elektrophoretische Aufbringen eines solchen Elektrottauchlacks (e.1) ist bekannt. Das Aufbringen verläuft elektrophoretisch. Das heißt, dass zu beschichtende metallische Werkstück wird zunächst in ein den Lack enthaltenes Tauchbad getaucht und ein elektrisches Gleichspannungsfeld wird zwischen dem metallischen Werkstück und einer Gegenelektrode angelegt. Das Werkstück fungiert also als Elektrode, die nichtflüchtigen Bestandteile des Elektrottauchlacks migrieren bedingt durch die beschriebene Ladung der als Bindemittel eingesetzten Polymere durch das elektrische Feld zum Substrat und scheiden sich auf dem Substrat ab, wodurch eine Elektrottauchlacksschicht entsteht.

Beispielsweise im Fall eines kathodischen Elektrotauchlacks wird das Substrat also als Kathode geschaltet, die dort durch die Wasserelektrolyse entstehenden Hydroxidionen neutralisieren das kationische Bindemittel, sodass es auf dem Substrat abgeschieden wird und sich eine Elektrotauchlackschicht bildet. Es handelt sich dann also um ein
5 Aufbringen durch das elektrophoretische Tauchverfahren.

Nach dem elektrolytischen Aufbringen des Elektrotauchlacks (e.1) wird das beschichtete Substrat (S) aus dem Becken entfernt, gegebenenfalls mit beispielsweise wasserbasierten Spüllösungen abgespült, dann gegebenenfalls abgelüftet und/oder
10 zwischengetrocknet, und schließlich wird der aufgetragene Elektrotauchlack gehärtet.

Der aufgebrachte Elektrotauchlack (e.1) (beziehungsweise die aufgebrachte, noch nicht gehärtete Elektrotauchlackschicht) wird beispielsweise bei 15 bis 35°C für eine Dauer von beispielsweise 0,5 bis 30 min abgelüftet und/oder bei einer Temperatur von
15 bevorzugt 40 bis 90°C für eine Dauer von beispielsweise 1 bis 60 min zwischengetrocknet.

Der auf das Substrat aufgebrachte Elektrotauchlack (e.1) (beziehungsweise die aufgebrachte, noch nicht gehärtete Elektrotauchlackschicht) wird bevorzugt bei
20 Temperaturen von 100 bis 250°C, bevorzugt 140 bis 220°C für eine Dauer von 5 bis 60 min, bevorzugt 10 bis 45 min gehärtet, wodurch die gehärtete Elektrotauchlackschicht (E.1) hergestellt wird.

Die angegebenen Ablüft-, Zwischentrocknungs- und Härtingsbedingungen gelten
25 insbesondere für den bevorzugten Fall, dass es sich bei dem Elektrotauchlack (e.1) um ein wie oben beschriebenes chemisch-thermisch härtpbares Einkomponenten-Beschichtungsmittel handelt. Dies schließt aber nicht aus, dass der Elektrotauchlack ein auf andere Weise härtpbares Beschichtungsmittel ist und/oder andere Ablüft-, Zwischentrocknungs- und Härtingsbedingungen eingesetzt werden.

30

Die Schichtdicke der gehärteten Elektrottauchlackschicht beträgt beispielsweise 10 bis 40 Mikrometer, bevorzugt 15 bis 25 Mikrometer. Alle im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Schichtdicken verstehen sich als Trockenschichtdicken. Es handelt sich also um die Schichtdicke der jeweils gehärteten Schicht. Ist also
5 angegeben, dass ein Lack in einer bestimmten Schichtdicke aufgetragen wird, so ist darunter zu verstehen, dass der Lack so aufgetragen wird, dass die genannte Schichtdicke nach der Härtung resultiert.

In Stufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird (2.1) eine Basislackschicht (B.2.1)
10 hergestellt oder (2.2) es werden mehrere direkt aufeinander folgende Basislackschichten (B.2.2.x) hergestellt. Die Herstellung der Schichten erfolgt durch Aufbringen (2.1) eines wässrigen Basislacks (b.2.1) direkt auf die gehärtete Elektrottauchlackschicht (E.1) oder (2.2) direkt aufeinanderfolgendes Aufbringen von mehreren Basislacken (b.2.2.x) auf die gehärtete Elektrottauchlackschicht (E.1).

Das direkt aufeinanderfolgende Aufbringen von mehreren Basislacken (b.2.2.x) auf die gehärtete Elektrottauchlackschicht (E.1) versteht sich also so, dass zunächst ein erster Basislack direkt auf die Elektrottauchlackschicht aufgebracht wird und danach ein
15 zweiter Basislack direkt auf die Schicht aus dem ersten Basislack aufgebracht wird. Ein gegebenenfalls dritter Basislack wird dann direkt auf die Schicht aus dem zweiten Basislack aufgebracht. Dieser Vorgang lässt sich dann analog für weitere Basislacke
20 (das heißt einen vierten, fünften usw. Basislack) wiederholen.

Die Basislackschicht (B.2.1) oder die erste Basislackschicht (B.2.2.x) ist nach der
25 Herstellung also direkt auf der gehärteten Elektrottauchlackschicht (E.1) angeordnet.

Die Begriffe Basislack und Basislackschicht in Bezug auf die in Stufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgetragenen Beschichtungsmittel und hergestellten Beschichtungsschichten werden der besseren Übersichtlichkeit halber verwendet. Die
30 Basislackschichten (B.2.1) und (B.2.2.x) werden nicht separat gehärtet, sondern gemeinsam mit dem Klarlack gehärtet. Die Härtung erfolgt also analog der Härtung von

in dem einleitend beschriebenen Standardverfahren eingesetzten so genannten Basislacken. Insbesondere werden die in Stufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Beschichtungsmittel nicht wie die im Rahmen des Standardverfahrens als Füller bezeichneten Beschichtungsmittel separat gehärtet.

5

Der in Stufe (2.1) eingesetzte wässrige Basislack (b.2.1) wird weiter unten im Detail beschrieben. Er ist jedoch bevorzugt jedenfalls chemisch-thermisch härtbar, wobei er dabei insbesondere fremdvernetzend ist. Bevorzugt ist der Basislack (b.2.1) ein Einkomponenten-Beschichtungsmittel. Bevorzugt enthält der Basislack (b.2.1) eine

10 Kombination aus mindestens einem hydroxyfunktionellen Polymer als Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyacrylaten und Mischpolymerisaten der genannten Polymere, beispielsweise Polyurethan-Polyacrylaten, sowie mindestens einem Melaminharz als Vernetzungsmittel.

15 Der Basislack (b.2.1) kann durch die dem Fachmann bekannten Methoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsmitteln aufgebracht werden, beispielsweise durch Tauchen, Rakeln, Spritzen, Walzen oder ähnlichem. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen (pneumatische Applikation), Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer

20 Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air (Heiß-Spritzen). Ganz besonders bevorzugt wird der Basislack (b.2.1) über die pneumatische Spritzapplikation oder die elektrostatische Spritzapplikation aufgetragen. Durch die Applikation des Basislackes (b.2.1) wird somit eine Basislacksschicht (B.2.1), das heißt eine direkt auf der Elektrotauchlacksschicht (E.1)

25 aufgetragene Schicht des Basislackes (b.2.1) hergestellt.

Der aufgetragene Basislack (b.2.1) beziehungsweise die entsprechende Basislacksschicht (B.2.1) wird nach dem Auftrag beispielsweise bei 15 bis 35°C für eine Dauer von beispielsweise 0,5 bis 30 min abgelüftet und/oder bei einer Temperatur von

30 bevorzugt 40 bis 90°C für eine Dauer von beispielsweise 1 bis 60 min zwischengetrocknet. Bevorzugt wird zunächst bei 15 bis 35°C für eine Dauer von 0,5 bis

30 min abgelüftet und anschließend bei 40 bis 90°C für eine Dauer von beispielsweise 1 bis 60 min zwischengetrocknet. Die beschriebenen Ablüft- und Zwischentrocknungsbedingungen gelten insbesondere für den bevorzugten Fall, dass es sich bei dem Basislack (b.2.1) um ein chemisch-thermisch härtpbares Einkomponenten-Beschichtungsmittel handelt. Dies schließt aber nicht aus, dass der Basislack (b.2.1) ein auf andere Weise härtpbares Beschichtungsmittel ist und/oder andere Ablüft- und/oder Zwischentrocknungsbedingungen eingesetzt werden.

Die Basislacksschicht (B.2.1) wird innerhalb der Stufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht gehärtet, das heißt bevorzugt nicht Temperaturen von über 100°C für eine Dauer von länger als 1 min ausgesetzt, insbesondere bevorzugt gar nicht Temperaturen von über 100°C ausgesetzt. Dies ergibt sich eindeutig und unmittelbar aus der weiter unten beschriebenen Stufe (4) des erfindungsgemäßen Verfahrens. Da die Basislacksschicht erst in der Stufe (4) gehärtet wird, kann sie nicht bereits in der Stufe (2) gehärtet werden, denn dann wäre die Härtung in Stufe (4) nicht mehr möglich.

Auch die in Stufe (2.2) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten wässrigen Basislacke (b.2.2.x) werden weiter unten im Detail beschrieben. Mindestens einer der in Stufe (2.2), bevorzugt alle der in Stufe (2.2) eingesetzten Basislacke (b.2.2.x) sind aber bevorzugt jedenfalls chemisch-thermisch härtpbar, insbesondere bevorzugt fremdvernetzend. Bevorzugt ist mindestens ein Basislack (b.2.2.x) ein Einkomponenten-Beschichtungsmittel, bevorzugt gilt dies für alle Basislacke (b.2.2.x). Bevorzugt enthält mindestens einer der Basislacke (b.2.2.x) eine Kombination aus mindestens einem hydroxyfunktionellen Polymer als Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyacrylaten und Mischpolymerisaten der genannten Polymere, beispielsweise Polyurethan-Polyacrylaten, sowie mindestens einem Melaminharz als Vernetzungsmittel. Bevorzugt gilt dies für alle Basislacke (b.2.2.x).

Die Basislacke (b.2.2.x) können durch die dem Fachmann bekannten Methoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsmitteln aufgebracht werden, beispielsweise durch Tauchen, Rakeln, Spritzen, Walzen oder ähnlichem. Vorzugsweise werden

Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen (pneumatische Applikation), Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air (Heiß-Spritzen). Ganz besonders bevorzugt werden die Basislacke (b.2.2.x) über die pneumatische Spritzapplikation und/oder die elektrostatische Spritzapplikation aufgetragen.

Im Rahmen der Stufe (2.2) des erfindungsgemäßen Verfahrens bietet sich die folgende Benennung an. Die Basislacke und Basislacksschichten werden allgemein durch (b.2.2.x) und (B.2.2.x) gekennzeichnet, während bei der Benennung der konkreten einzelnen Basislacke und Basislacksschichten das x durch entsprechend passende andere Buchstaben ersetzt werden kann.

Der erste Basislack und die erste Basislacksschicht können mit a gekennzeichnet werden, der oberste Basislack und die oberste Basislacksschicht können mit z gekennzeichnet werden. Diese beiden Basislacke beziehungsweise Basislacksschichten sind in der Stufe (2.2) jedenfalls vorhanden. Gegebenenfalls dazwischen angeordnete Schichten können fortlaufend mit b, c, d und so weiter gekennzeichnet werden.

Durch die Applikation des ersten Basislacks (b.2.2.a) wird somit eine Basislacksschicht (B.2.2.a) direkt auf der gehärteten Elektrotauchlacksschicht (E.1) hergestellt. Die mindestens eine weitere Basislacksschicht (B.2.2.x) wird dann direkt auf der Basislacksschicht (B.2.2.a) hergestellt. Sofern mehrere weitere Basislacksschichten (B.2.2.x) hergestellt werden, werden diese direkt aufeinanderfolgend hergestellt. Beispielsweise kann noch genau eine weitere Basislacksschicht (B.2.2.x) hergestellt werden, wobei diese dann in der letztlich hergestellten Mehrschichtlackierung direkt unterhalb der Klarlacksschicht (K) angeordnet ist und somit als Basislacksschicht (B.2.2.z) bezeichnet werden kann (vergleiche auch Abbildung 2). Möglich ist beispielsweise auch, dass zwei weitere Basislacksschichten (B.2.2.x) hergestellt werden, wobei dann die direkt auf der Basislacksschicht (B.2.2.a) hergestellte Schicht als (B.2.2.b) und die schließlich

direkt unterhalb der Klarlackschicht (K) angeordnete Schicht wiederum als (B.2.2.z) bezeichnet werden kann (vergleiche auch Abbildung 3).

Die Basislacke (b.2.2.x) können identisch oder verschieden sein. Möglich ist auch, mehrere Basislackschichten (B.2.2.x) mit demselben Basislack und eine oder mehrere weitere Basislackschichten (B.2.2.x) mit einem oder mehreren anderen Basislacken herzustellen.

Die aufgetragenen Basislacke (b.2.2.x) werden in der Regel für sich und/oder miteinander abgelüftet und/oder zwischentrocknet. Bevorzugt wird auch im Rahmen der Stufe (2.2) bei 15 bis 35°C für eine Dauer von 0,5 bis 30 min abgelüftet und bei 40 bis 90°C für eine Dauer von beispielsweise 1 bis 60 min zwischentrocknet. Die Abfolge von Ablüften und/oder Zwischentrocknen einzelner oder mehrerer Basislackschichten (B.2.2.x) kann dabei je nach den Anforderungen des Einzelfalls angepasst werden. Die vorbeschriebenen bevorzugten Ablüft- und Zwischentrocknungsbedingungen gelten insbesondere für den bevorzugten Fall, dass es sich bei mindestens einem Basislack (b.2.2.x), bevorzugt allen Basislacken (b.2.2.x) um chemisch-thermisch härtbare Einkomponenten-Beschichtungsmittel handelt. Dies schließt aber nicht aus, dass die Basislacke (b.2.2.x) auf andere Weise härtbare Beschichtungsmittel sind und/oder andere Ablüft- und/oder Zwischentrocknungsbedingungen eingesetzt werden.

Einige bevorzugte Varianten der Basislackschichtabfolgen der Basislacke (b.2.2.x) seien wie folgt erläutert.

Variante a) Möglich ist es, eine erste Basislackschicht durch elektrostatische Sprühapplikation (ESTA) eines ersten Basislacks herzustellen und durch pneumatische Spritzapplikation desselben Basislacks eine weitere Basislackschicht direkt auf der ersten Basislackschicht herzustellen. Zwar basieren damit beide Basislackschichten auf demselben Basislack, jedoch erfolgt der Auftrag offensichtlich in zwei Stufen, so dass der entsprechende Basislack im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens einem

ersten Basislack (b.2.2.a) und einem weiteren Basislack (b.2.2.z) entspricht. Vor der pneumatischen Applikation wird die erste Basislacksschicht bevorzugt kurz abgelüftet, beispielsweise bei 15 bis 35°C für 0,5 bis 3 min. Nach der pneumatischen Applikation wird dann bei beispielsweise 15 bis 35°C für 0,5 bis 30 min abgelüftet und bei dann bei 5 40 bis 90°C für eine Dauer von 1 bis 60 min zwischengetrocknet. Der beschriebene Aufbau wird häufig auch als ein in zwei Aufträgen (einmal ESTA, einmal pneumatisch) hergestellter einschichtiger Basislacksschicht-Aufbau bezeichnet. Da aber insbesondere in der realen Serienlackierung aufgrund der technischen Gegebenheiten in einer Lackieranlage zwischen dem ersten Auftrag und dem zweiten Auftrag immer eine 10 gewisse Zeitspanne vergeht, bei der das Substrat, beispielsweise die Automobilkarosse, bei beispielsweise 15 bis 35°C konditioniert und damit abgelüftet wird, ist die Charakterisierung dieses Aufbaus als zweischichtiger Basislackaufbau formal eindeutiger. Diese Variante der Stufe (2.2) wird bevorzugt dann gewählt, wenn der eingesetzte Basislack (b.2.2.x) (beziehungsweise die beiden eingesetzten, identischen 15 Basislacke (b.2.2.a) und (b.2.2.z)) wie unten beschriebene Effektpigmente enthält. Während der ESTA-Auftrag einen guten Materialübertrag beziehungsweise einen nur geringen Lackverlust bei der Applikation garantieren kann, wird durch die dann folgende pneumatische Applikation eine gute Ausrichtung der Effektpigmente und damit gute Eigenschaften der Gesamtlackierung, insbesondere ein hoher Flop, erreicht.

20 Variante b) Möglich ist auch, eine erste Basislacksschicht durch elektrostatische Sprühapplikation (ESTA) eines ersten Basislackes direkt auf der gehärteten Elektrotauchlacksschicht herzustellen, diesen wie oben beschrieben abzulüften und/oder zwischenzutrocknen und anschließend durch direktes Aufbringen eines vom ersten 25 Basislack verschiedenen zweiten Basislackes eine zweite Basislacksschicht herzustellen. Der zweite Basislack kann dabei auch wie unter Variante a) beschrieben zunächst durch elektrostatische Sprühapplikation (ESTA) und dann durch pneumatische Spritzapplikation aufgebracht werden, wodurch direkt auf der ersten Basislacksschicht 30 zwei direkt aufeinanderfolgende Basislacksschichten hergestellt werden, die beide auf dem zweiten Basislack basieren. Zwischen und/oder nach den Aufträgen kann natürlich wieder abgelüftet und/oder zwischengetrocknet werden. Die Variante (b) der Stufe (2.2)

wird bevorzugt dann gewählt, wenn zunächst eine wie unten beschriebene farbvorbereitende Basislacksschicht direkt auf der Elektrotauchlacksschicht hergestellt werden soll und dann wiederum ein zweifacher Auftrag eines Basislacks enthaltend Effektpigmente oder ein Auftrag eines Basislacks enthaltend Buntpigmente erfolgen soll.

- 5 Die erste Basislacksschicht basiert dann auf dem farbvorbereitenden Basislack, die zweite und dritte Basislacksschicht auf dem Basislack enthaltend Effektpigmente oder die eine weitere Basislacksschicht auf einem weiteren Basislack enthaltend Buntpigmente.

Variante c) Möglich ist ebenfalls, drei Basislacksschichten direkt aufeinander folgend direkt auf der gehärteten Elektrotauchlacksschicht herzustellen, wobei die
10 Basislacksschichten auf drei verschiedenen Basislacken basieren. Beispielsweise kann eine farbvorbereitende Basislacksschicht, eine weitere Schicht basierend auf einem Basislack enthaltend Farb- und/oder Effektpigmente und eine weitere Schicht basierend auf einem zweiten Basislack enthaltend Farb- und/oder Effektpigmente hergestellt werden. Zwischen und/oder nach den einzelnen und/oder nach allen drei Aufträgen
15 kann wiederum abgelüftet und/oder zwischengetrocknet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Ausführungsformen umfassen also, dass in Stufe (2.2) des erfindungsgemäßen Verfahrens zwei oder drei Basislacksschichten hergestellt werden, wobei darunter bevorzugt zwei direkt aufeinanderfolgende
20 Basislacksschichten unter Einsatz desselben Basislacks hergestellt werden und dabei ganz besonders bevorzugt die erste dieser beiden Basislacksschichten durch ESTA-Applikation und die zweite dieser beiden Basislacksschichten durch pneumatische Applikation hergestellt wird. Bevorzugt ist bei der Herstellung eines dreischichtigen Basislackaufbaus dann, dass die direkt auf der gehärteten Elektrotauchlacksschicht
25 hergestellte Basislacksschicht auf einem farbvorbereitenden Basislack basiert. Die zweite und die dritte Schicht basieren entweder auf ein und demselben Basislack, welcher bevorzugt Effektpigmente enthält, oder auf einem ersten Basislack enthaltend Farb- und/oder Effektpigmente und einem davon verschiedenen zweiten Basislack enthaltend Farb- und/oder Effektpigmente.

30

Die Basislackschichten (B.2.2.x) werden innerhalb der Stufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht gehärtet, das heißt bevorzugt nicht Temperaturen von über 100°C für eine Dauer von länger als 1 min ausgesetzt, bevorzugt gar nicht Temperaturen von über 100°C ausgesetzt. Dies ergibt sich eindeutig und unmittelbar aus der weiter unten beschriebenen Stufe (4) des erfindungsgemäßen Verfahrens. Da die Basislackschichten erst in der Stufe (4) gehärtet werden, können sie nicht bereits in der Stufe (2) gehärtet werden, denn dann wäre die Härtung in Stufe (4) nicht mehr möglich.

Der Auftrag der Basislacke (b.2.1) und (b.2.2.x) erfolgt so, dass die Basislackschicht (B.2.1) und der einzelnen Basislackschichten (B.2.2.x) eine individuelle Schichtdicke von nach der in Stufe (4) erfolgten Härtung eine Schichtdicke von beispielsweise 5 bis 40 Mikrometer, bevorzugt 6 bis 35 Mikrometer, insbesondere bevorzugt 7 bis 30 Mikrometer aufweisen. In der Stufe (2.1) werden bevorzugt höhere Schichtdicken von 15 bis 40 Mikrometern, bevorzugt 20 bis 35 Mikrometern hergestellt. In der Stufe (2.2) haben die einzelnen Basislackschichten eher vergleichsweise geringere Schichtdicken, wobei der Gesamtaufbau dann wieder Schichtdicken aufweist, die in der Größenordnung der einen Basislackschicht (B.2.1) liegen. Beispielsweise hat im Falle von zwei Basislackschichten die erste Basislackschicht (B.2.2.a) bevorzugt Schichtdicken von 5 bis 35, insbesondere 10 bis 30 Mikrometer, die zweite Basislackschicht (B.2.2.z) bevorzugt Schichtdicken von 5 bis 30 Mikrometern, insbesondere 10 bis 25 Mikrometern.

In Stufe (3) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Klarlackschicht (K) direkt auf (3.1) der Basislackschicht (B.2.1) oder (3.2) der obersten Basislackschicht (B.2.2.z) hergestellt. Diese Herstellung erfolgt durch entsprechendes Aufbringen eines Klarlacks (k).

Bei dem Klarlack (k) kann es sich um ein dem Fachmann in diesem Sinne bekanntes an sich beliebiges transparentes Beschichtungsmittel handeln. Es handelt sich dabei um wässrige oder lösemittelhaltige transparente Beschichtungsmittel, die sowohl als Einkomponenten- als auch als Zwei- oder Mehrkomponenten-Beschichtungsmittel

formuliert sein können. Geeignet sind ferner auch Pulverslurry-Klarlacke. Bevorzugt sind lösungsmittelbasierte Klarlacke.

Die eingesetzten Klarlacke (k) können insbesondere chemisch-thermisch und/oder chemisch-aktinisch härtbar sein. Insbesondere sind sie chemisch-thermisch härtbar und fremdvernetzend. Bevorzugt sind Zweikomponenten-Klarlacke.

Die transparenten Beschichtungsmittel enthalten also üblicherweise und bevorzugt mindestens ein (erstes) Polymer als Bindemittel mit funktionellen Gruppen sowie mindestens einen Vernetzer mit einer zu den funktionellen Gruppen des Bindemittels komplementärer Funktionalität. Bevorzugt wird zumindest ein hydroxyfunktionelles Poly(meth)acrylatpolymer als Bindemittel und ein Polyisocyanat als Vernetzungsmittel eingesetzt.

Geeignete Klarlacke sind beispielsweise beschrieben in WO 2006042585 A1, WO 2009077182 A1 oder auch WO 2008074490 A1.

Der Klarlack (k) wird durch die dem Fachmann bekannten Methoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsmitteln aufgebracht, beispielsweise durch Tauchen, Rakeln, Spritzen, Walzen oder ähnlichem. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen (pneumatische Applikation), und elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA).

Der Klarlack (k) beziehungsweise die entsprechende Klarlackeschicht (K) wird nach dem Auftrag bevorzugt bei 15 bis 35°C für eine Dauer von 0,5 bis 30 min abgelüftet beziehungsweise zwischengetrocknet. Solche Ablüft- beziehungsweise Zwischentrocknungsbedingungen gelten insbesondere für den bevorzugten Fall, dass es sich bei dem Klarlack (k) um ein chemisch-thermisch härtpbares Zweikomponenten-Beschichtungsmittel handelt. Dies schließt aber nicht aus, dass der Klarlack (k) ein auf andere Weise härtpbares Beschichtungsmittel ist und/oder andere Ablüft-beziehungsweise Zwischentrocknungsbedingungen eingesetzt werden.

Der Auftrag des Klarlacks (k) erfolgt so, dass die Klarlackschicht nach der in Stufe (4) erfolgten Härtung eine Schichtdicke von beispielsweise 15 bis 80 Mikrometer, bevorzugt 20 bis 65 Mikrometer, insbesondere bevorzugt 25 bis 60 Mikrometer aufweist.

5

Selbstverständlich ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht ausgeschlossen, dass nach der Applikation des Klarlacks (k) noch weitere Beschichtungsmittel, beispielsweise weitere Klarlacke, aufgebracht werden und auf diese Weise weitere Beschichtungsschichten, beispielsweise weitere Klarlackschichten, hergestellt werden. Solche weiteren Beschichtungsschichten werden dann ebenfalls in der nachstehend beschriebenen Stufe (4) gehärtet. Bevorzugt wird allerdings nur der eine Klarlack (k) aufgebracht und dann wie in Stufe (4) beschrieben gehärtet.

In Stufe (4) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt eine gemeinsame Härtung der der (4.1) Basislackschicht (B.2.1) und der Klarlackschicht (K) oder (4.2) der Basislackschichten (B.2.2.x) und der Klarlackschicht (K).

Die gemeinsame Härtung erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 100 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 180°C für eine Dauer von 5 bis 60 min, bevorzugt 10 bis 45 min. Solche Härtingsbedingungen gelten insbesondere für den bevorzugten Fall, dass die Basislackschicht (B.2.1) oder mindestens eine der Basislackschichten (B.2.2.x), bevorzugt alle Basislackschichten (B.2.2.x) auf einem chemisch-thermisch härtbaren Einkomponenten-Beschichtungsmittel basieren. Denn wie oben beschrieben werden solche Bedingungen in der Regel benötigt, um eine wie oben beschriebene Härtung eines solchen Einkomponenten-Beschichtungsmittels zu erreichen. Handelt es sich bei dem Klarlack (k) beispielsweise ebenfalls um ein chemisch-thermisch härtbares Einkomponenten-Beschichtungsmittel, wird die entsprechende Klarlackschicht (K) bei diesen Bedingungen selbstverständlich ebenfalls gehärtet. Selbiges gilt augenscheinlich für den bevorzugten Fall, dass der Klarlack (k) chemisch-thermisch härtbares Zweikomponenten-Beschichtungsmittel ist.

Das zuvor Gesagte schließt aber nicht aus, dass die Basislacke (b.2.1) und (b.2.2.x) sowie die Klarlacke (k) auf andere Weise härtbare Beschichtungsmittel sind und/oder andere Härtingsbedingungen eingesetzt werden.

- 5 Nach Beendigung der Stufe (4) des erfindungsgemäßen Verfahrens resultiert eine erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Basislacke:

- 10 Der erfindungsgemäß einzusetzende Basislack (b.2.1) enthält mindestens ein spezielles Reaktionsprodukt (R), bevorzugt genau ein Reaktionsprodukt (R).

Die Reaktionsprodukte sind linear. Lineare Reaktionsprodukte können grundsätzlich durch die Umsetzung von difunktionellen Reaktanten erhalten werden, wobei dann
15 durch die Verknüpfung der Reaktanten über Reaktion der funktionellen Gruppen eine lineare, das heißt kettenartige Struktur entsteht. Beispielsweise gilt damit für den Fall, dass das Reaktionsprodukt ein Polymer ist, dass das Polymerrückrat einen linearen Charakter hat. Handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt beispielsweise um einen Polyester, können als Reaktanten Diole und Dicarbonsäuren eingesetzt werden, wobei
20 dann in dem Reaktionsprodukt die Abfolge von Esterbindungen linearen Charakter hat. Bevorzugt werden bei der Herstellung des Reaktionsproduktes (R) also hauptsächlich difunktionelle Reaktanten eingesetzt. Andere Reaktanten wie insbesondere monofunktionelle Verbindungen werden demnach bevorzugt nicht oder nur in untergeordneten Mengen eingesetzt. Insbesondere werden mindestens 80 mol-%,
25 bevorzugt mindestens 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt ausschließlich difunktionelle Reaktanten eingesetzt. Sofern andere Reaktanten eingesetzt werden, werden diese bevorzugt ausschließlich aus der Gruppe der monofunktionellen Reaktanten ausgewählt. Bevorzugt ist aber, dass ausschließlich difunktionelle Reaktanten eingesetzt werden.

30

Als funktionelle Gruppen der Reaktanten kommen die dem Fachmann in diesem Zusammenhang bekannten funktionellen Gruppen in Betracht. Auch die Kombinationen von Reaktanten mit entsprechenden funktionellen Gruppen, die miteinander verknüpft werden können und damit zur Herstellung des Reaktionsproduktes dienen können, sind grundsätzlich bekannt. Selbiges gilt für die zur Verknüpfung notwendigen Reaktionsbedingungen. Bevorzugte funktionelle Gruppen der Reaktanten sind Hydroxyl-, Carboxyl-, Imino-, Carbamat-, Allophanat, Thio-, Anhydrid-, Epoxy-, Isocyanat-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan, und/oder Aminogruppen, insbesondere bevorzugt Hydroxyl- und Carboxylgruppen. Bevorzugte Kombinationen von funktionellen Gruppen, die miteinander verknüpft werden können, sind Hydroxyl- und Carboxylgruppen, Isocyanat- und Hydroxylgruppen, Isocyanat- und Aminogruppen, Epoxy- und Carboxylgruppen und/oder Epoxy- und Aminogruppen, wobei bei der Wahl der funktionellen Gruppen darauf zu achten ist, dass die weiter unten beschriebene Hydroxyfunktionalität und Säurezahl des Reaktionsprodukts erhalten wird. Ganz besonders bevorzugt ist eine Kombination von Hydroxyl- und Carboxylgruppen. In dieser Ausführungsform weist also mindestens ein Reaktant Hydroxylgruppen auf und mindestens ein weiterer Reaktant Carboxylgruppen auf. Bevorzugt wird eine Kombination aus dihydroxyfunktionellen und dicarboxyfunktionellen Reaktanten eingesetzt. Durch an sich bekannte Reaktionsführung entstehen bei der Umsetzung dieser Reaktanten Reaktionsprodukte enthaltend Esterbindungen.

Das Reaktionsprodukt ist hydroxyfunktionell. Bevorzugt ist, dass die Reaktanten so umgesetzt werden, dass dabei entstehende lineare Moleküle zwei endständige Hydroxylgruppen aufweisen. Das heißt, dass an den beiden Enden der jeweils entstehenden Moleküle jeweils eine Hydroxylgruppe vorhanden ist.

Das Reaktionsprodukt hat eine Säurezahl von kleiner 20, bevorzugt kleiner 15, insbesondere bevorzugt kleiner 10 und ganz besonders bevorzugt kleiner 5 mg KOH/g. Es weist also bevorzugt eine nur sehr geringe Menge an Carbonsäuregruppen auf. Die Säurezahl wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung, sofern nicht explizit anders angegeben, gemäß DIN 53402 bestimmt.

Die beschriebene Hydroxyfunktionalität lässt sich genauso wie die geringe Säurezahl beispielsweise in an sich bekannter Weise durch den Einsatz entsprechender Verhältnisse von Reaktanten mit entsprechenden funktionellen Gruppen erhalten. In dem bevorzugten Fall, dass bei der Herstellung dihydroxyfunktionelle und dicarboxyfunktionelle Reaktanten eingesetzt werden, wird also ein entsprechender Überschuss der dihydroxyfunktionellen Komponente eingesetzt. In diesem Zusammenhang sei noch folgendes erläutert: Schon aus rein statistischen Gründen werden bei einer realen Umsetzung selbstverständlich nicht nur Moleküle erhalten, die beispielsweise die gewünschte (Di)-Hydroxyfunktionalität aufweisen. Durch die Wahl entsprechender Bedingungen, beispielsweise eines Überschusses an dihydroxyfunktionellen Reaktanten, und Führung der Reaktion bis zum Erhalt der gewünschten Säurezahl, ist aber garantiert, dass die das Reaktionsprodukt ausmachenden Umsetzungsprodukte beziehungsweise Moleküle im Mittel jedenfalls hydroxyfunktionell sind. Der Fachmann weiß entsprechende Bedingungen zu wählen.

Bei der Herstellung des Reaktionsproduktes wird mindestens eine Verbindung (v) als Reaktant eingesetzt beziehungsweise umgesetzt, welche zwei funktionelle Gruppen (v.1) sowie einen zwischen den beiden funktionellen Gruppen angeordneten aliphatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest (v.2) mit 12 bis 70, bevorzugt 22 bis 55, besonders bevorzugt 30 bis 40 Kohlenstoffatomen aufweist. Die Verbindungen (v) bestehen also aus zwei funktionellen Gruppen und dem Kohlenwasserstoffrest. Als funktionelle Gruppen kommen selbstverständlich die oben beschriebenen funktionellen Gruppen in Frage, insbesondere Hydroxyl- und Carboxylgruppen. Aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind bekanntermaßen acyclische oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffwasserstoffreste, die nicht aromatisch sind. Araliphatische Kohlenwasserstoffreste sind solche, die sowohl aliphatische als auch aromatische Struktureinheiten enthalten.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Reaktionsprodukte kann breit variieren und liegt bevorzugt von 600 bis 40.000 g/mol, insbesondere von 800 bis 10.000 g/mol, ganz

- besonders bevorzugt von 1200 bis 5000 g/mol. Das zahlenmittlere Molekulargewicht wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung, sofern nicht explizit anders angegeben, mittels Dampfdruckosmose bestimmt. Gemessen wurde mittels eines Dampfdruckosmometers (Modell 10.00, Fa. Knauer) an Konzentrationsreihen der zu untersuchenden Komponente in Toluol bei 50°C mit Benzophenon als Eichsubstanz zur Bestimmung der experimentellen Eichkonstante des eingesetzten Messgeräts (nach E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", Akademie-Verlag, Berlin, S. 47 - 54, 1982, wobei darin Benzil als Eichsubstanz eingesetzt wurde).
- 10 Bevorzugte Verbindungen (v) sind Dimerfettsäuren beziehungsweise sind in Dimerfettsäuren enthalten. Bei der Herstellung der Reaktionsprodukte (R) werden also bevorzugt, aber nicht zwingend ausschließlich, Dimerfettsäuren als Verbindung (v) eingesetzt. Als Dimerfettsäuren (seit langem auch bekannt als dimerisierte Fettsäuren oder Dimersäuren) werden allgemein und insbesondere im Rahmen der vorliegenden
- 15 Erfindung Gemische bezeichnet, die durch Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren hergestellt werden. Sie sind beispielsweise herstellbar durch katalytische Dimerisierung von pflanzlichen, ungesättigten Fettsäuren, wobei als Ausgangsstoffe insbesondere ungesättigte C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren eingesetzt werden. Die Verknüpfung verläuft vornehmlich nach dem Diels-Alder-Typ und es resultieren, je nach Zahl und
- 20 Lage der Doppelbindungen der zur Herstellung der Dimerfettsäuren eingesetzten Fettsäuren, Gemische aus vornehmlich dimeren Produkten, die zwischen den Carboxylgruppen cycloaliphatische, linear-aliphatische, verzweigt aliphatische und auch C₆-aromatische Kohlenwasserstoffgruppen aufweisen. Je nach Mechanismus und/oder gegebenenfalls nachträglicher Hydrierung können die aliphatischen Reste gesättigt oder
- 25 ungesättigt sein und auch der Anteil von aromatischen Gruppen kann variieren. Die Reste zwischen den Carbonsäuregruppen enthalten dann beispielsweise 24 bis 44 Kohlenstoffatome. Bevorzugt werden zur Herstellung Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt, sodass das dimere Produkt also 36 Kohlenstoffatome aufweist. Vorzugsweise weisen die Reste, welche die Carboxylgruppen der
- 30 Dimerfettsäuren verbinden, keine ungesättigten Bindungen und keine aromatischen Kohlenwasserstoffreste auf.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden bei der Herstellung also bevorzugt C₁₈-Fettsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Linolen-, Linol- und/oder Ölsäure eingesetzt.

5

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

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

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, Dimerfettsäuren einzusetzen, die zu mindestens 90 Gew.-% aus dimeren Molekülen, weniger als 5 Gew.-% aus trimeren Molekülen und zu weniger als 5 Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen
20 Nebenprodukten bestehen. Es ist besonders bevorzugt, Dimerfettsäuren einzusetzen, die zu 95 bis 98 Gew.-% aus dimeren Molekülen, weniger als 5 Gew.-% aus trimeren Molekülen und zu weniger als 1 Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen Nebenprodukten bestehen. Ebenfalls besonders bevorzugt werden Dimerfettsäuren eingesetzt, die zu mindestens 98 Gew.-% aus dimeren Molekülen, weniger als 1,5
25 Gew.-% aus trimeren Molekülen und zu weniger als 0,5 Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen Nebenprodukten bestehen. Die Bestimmung der Anteile von monomeren, dimeren und trimeren Molekülen sowie sonstigen Nebenprodukten in den Dimerfettsäuren kann beispielsweise mittels Gaschromatografie (GC) erfolgen. Dabei werden die Dimerfettsäuren vor der GC-Analyse über die Bortrifluorid-Methode zu den
30 entsprechenden Methylestern umgesetzt (vergleiche DIN EN ISO 5509) und dann mittels GC analysiert.

Als grundlegendes Kennzeichen für „Dimerfettsäuren“ gilt im Rahmen der vorliegenden Erfindung also, dass deren Herstellung die Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren umfasst. Bei dieser Oligomerisierung entstehen vornehmlich, das heißt
5 bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 98 Gew.-% dimere Produkte. Die Tatsache, dass bei der Oligomerisierung also überwiegend dimere Produkte entstehen, die genau zwei Fettsäuremoleküle enthalten, rechtfertigt diese ohnehin gängige Benennung. Ein alternativer Ausdruck für den
10 einschlägigen Begriff „Dimerfettsäuren“ ist also „Gemisch enthaltend dimerisierte Fettsäuren“. Durch den Einsatz von dimeren Fettsäuren wird also automatisch der Einsatz von difunktionellen Verbindungen (v) realisiert. Dies rechtfertigt auch die im Rahmen der vorliegenden Erfindung gewählte Angabe, dass bevorzugt Dimerfettsäuren als Verbindung (v) eingesetzt werden. Denn Verbindungen (v) sind augenscheinlich der
15 Hauptbestandteil der als Dimerfettsäuren bezeichneten Gemische. Werden also Dimerfettsäuren als Verbindungen (v) eingesetzt, ist damit gemeint, dass diese Verbindungen (v) in Form von entsprechenden Gemischen mit wie oben beschriebenen monomeren und/oder trimeren Molekülen und/oder sonstigen Nebenprodukten eingesetzt werden.

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

Weitere bevorzugte Verbindungen (v) sind Dimerdiöle beziehungsweise sind in Dimerdiölen enthalten. Dimerdiöle sind seit langem bekannt und werden in der wissenschaftlichen Literatur auch als dimere Fettsäurekohole bezeichnet. Es handelt sich
30 hierbei um Gemische, die beispielsweise durch Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren oder deren Estern und anschließender Hydrierung der Säure- oder

Estergruppen oder durch Oligomerisierung von ungesättigten Fettalkoholen hergestellt werden. Als Ausgangsstoffe können ungesättigte C₁₂- bis C₂₂-Fettsäuren oder deren Ester oder ungesättigte C₁₂- bis C₂₂-Fettalkohole eingesetzt werden. Die Kohlenwasserstoffreste, welche die Hydroxylgruppen in den Dimerdiolen verbinden sind
5 definiert wie die Kohlenwasserstoffreste, welche die Carboxylgruppen der Dimerfettsäuren trennen.

So wird beispielsweise in der DE-11 98 348 ihre Herstellung durch Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen mit basischen Erdalkalimetall-Verbindungen bei mehr als
10 280 °C beschrieben.

Sie können auch durch Hydrierung von wie oben beschriebenen Dimerfettsäuren und/oder deren Estern gemäß der deutschen Auslegeschrift DE-B-17 68 313 hergestellt werden. Unter den darin beschriebenen Umständen werden nicht nur die
15 Carboxylgruppen der Fettsäuren zu Hydroxylgruppen hydriert, sondern auch gegebenenfalls noch in den Dimerfettsäuren bzw. deren Estern enthaltene Doppelbindungen zum Teil oder vollständig hydriert. Es ist aber auch möglich, die Hydrierung so durchzuführen, dass die Doppelbindungen während der Hydrierung vollständig erhalten bleiben. In diesem Fall fallen ungesättigte Dimerdiole an. Bevorzugt
20 wird die Hydrierung so durchgeführt, dass die Doppelbindungen möglichst vollständig hydriert werden.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Dimerdiolen besteht in der Dimerisierung von ungesättigten Alkoholen in Gegenwart von Kieselerde/Tonerde-Katalysatoren und
25 basischer Alkalimetallverbindungen gemäß der internationalen Anmeldung WO 91/13918.

Unabhängig von den beschriebenen Verfahren zur Herstellung der Dimerdiole werden bevorzugt solche Dimerdiole verwendet, die aus C₁₈-Fettsäuren oder deren Estern beziehungsweise C₁₈-Fettalkoholen hergestellt worden sind. Auf diese Weise entstehen
30 überwiegend Dimerdiole mit 36 Kohlenstoffatomen.

Dimerdiole, die nach den oben genannten technischen Verfahren hergestellt worden sind, weisen stets auch wechselnde Mengen an Trimertriolen und monofunktionellen Alkoholen auf. In der Regel liegt dabei der Anteil an dimeren Molekülen über 70 Gew.-% und der Rest sind trimere Moleküle und monomere Moleküle. Im Sinne der Erfindung können sowohl diese Dimerdiole eingesetzt werden als auch reinere Dimerdiole mit über 90 Gew.-% an dimeren Molekülen. Insbesondere bevorzugt werden Dimerdiole mit über 90 bis 99 Gew.-% an dimeren Molekülen, wobei hiervon solche Dimerdiole wiederum bevorzugt sind, deren Doppelbindungen und/oder aromatische Reste zumindest teilweise oder vollständig hydriert sind. Ein alternativer Ausdruck für den einschlägigen Begriff „Dimerdiole“ ist also „Gemisch enthaltend Dimere herstellbar durch Dimerisierung von Fettalkoholen“. Durch den Einsatz von Dimerdiolen wird also automatisch der Einsatz von difunktionellen Verbindungen (v) realisiert. Dies rechtfertigt auch die im Rahmen der vorliegenden Erfindung gewählte Angabe, dass Dimerdiole als Verbindung (v) eingesetzt werden. Denn Verbindungen (v) sind augenscheinlich der Hauptbestandteil der als Dimerdiole bezeichneten Gemische. Werden also Dimerdiole als Verbindungen (v) eingesetzt, ist damit gemeint, dass diese Verbindungen (v) in Form von entsprechenden Gemischen mit wie oben beschriebenen monomeren und/oder trimeren Molekülen und/oder sonstigen Nebenprodukten eingesetzt werden.

Vorzugsweise sollte die mittlere Hydroxyfunktionalität der Dimerdiole 1,8 bis 2,2 betragen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es daher besonders bevorzugt, solche Dimerdiole einzusetzen, die sich durch Hydrierung aus den oben beschriebenen Dimerfettsäuren herstellen lassen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Dimerdiole, die zu ≥ 90 Gew.-% aus dimeren Molekülen, ≤ 5 Gew.-% aus trimeren Molekülen und $\leq$ als 5 Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen Nebenprodukten bestehen und/oder eine Hydroxyfunktionalität von 1,8 bis 2,2 aufweisen. Es ist besonders bevorzugt, solche Diole einzusetzen, die sich durch Hydrierung aus Dimerfettsäuren herstellen lassen, die zu 95 bis 98 Gew.-% aus dimeren Molekülen, weniger als 5 Gew.-% aus trimeren Molekülen und zu weniger als 1 Gew.-% aus monomeren Molekülen und

sonstigen Nebenprodukten bestehen. Ebenfalls besonders bevorzugt werden solche Diole einzusetzen, die sich durch Hydrierung aus Dimerfettsäuren herstellen lassen, die zu ≥ 98 Gew.-% aus dimeren Molekülen, $\leq 1,5$ Gew.-% aus trimeren Molekülen und zu $\leq 0,5$ Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen Nebenprodukten bestehen.

5

Dimerfettsäuren, die zur Herstellung der Dimerdiole verwendet werden können, enthalten wie bereits oben beschrieben je nach Reaktionsführung sowohl aliphatische als auch gegebenenfalls aromatische Molekülfragmente. Die aliphatischen Molekülfragmente lassen sich ferner aufteilen in lineare und cyclische, welche wiederum
10 gesättigt oder ungesättigt sein können. Durch eine Hydrierung lassen sich die aromatischen sowie die ungesättigten aliphatischen Molekülfragmente in entsprechende gesättigte aliphatische Molekülfragmente umwandeln. Die als Komponente (v) einsetzbaren Dimerdiole können demnach gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugt sind die Dimerdiole aliphatisch, insbesondere aliphatisch und gesättigt.

15

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt solche Dimerdiole eingesetzt, die sich durch Hydrierung der Carbonsäuregruppen von vorzugsweise gesättigten aliphatischen Dimerfettsäuren herstellen lassen.

20 Besonders bevorzugt sind solche Diole, die sich durch Hydrierung aus Dimerfettsäuren herstellen lassen, die zu ≥ 98 Gew.-% aus dimeren Molekülen, $\leq 1,5$ Gew.-% aus trimeren Molekülen und zu $\leq 0,5$ Gew.-% aus monomeren Molekülen und sonstigen Nebenprodukten bestehen.

25 Besonders bevorzugt besitzen die Dimerdiole eine Hydroxylzahl von 170 bis 215 mg KOH/g, ganz besonders bevorzugt von 195 bis 212 mg KOH/g und insbesondere 200 bis 210 mg KOH/g, bestimmt mittels DIN ISO 4629. Besonders bevorzugt besitzen die Dimerdiole eine Viskosität von 1500 bis 5000 mPas, ganz besonders bevorzugt 1800 bis 2800 mPas (25 °C, Brookfield, ISO 2555).

Als ganz besonders bevorzugt einzusetzende Dimerdiole sind die Handelsprodukte Pripol® 2030 und insbesondere Priopol® 2033 der Firma Uniquema oder Sovermol® 908 der Firma BASF SE zu nennen.

- 5 Bevorzugte Reaktionsprodukte (R) sind herstellbar durch Umsetzung von Dimerfettsäuren mit aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen dihydroxyfunktionellen Verbindungen. Aliphatische Verbindungen sind organische Verbindungen, die nicht aromatisch sind. Sie können linear, cyclisch oder verzweigt sein. Möglich sind beispielsweise Verbindungen, die aus zwei Hydroxylgruppen und
10 einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bestehen. Möglich sind auch Verbindungen, die neben den in den beiden Hydroxylgruppen enthaltenen Sauerstoffatomen weitere Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff, insbesondere Sauerstoff enthalten, beispielsweise in Form von verknüpfenden Ether- und/oder Esterbindungen. Araliphatische Verbindungen sind solche, die sowohl aliphatische als auch aromatische
15 Struktureinheiten enthalten. Bevorzugt ist aber, dass die Reaktionsprodukte (R) durch Umsetzung von Dimerfettsäuren mit aliphatischen dihydroxyfunktionellen Verbindungen hergestellt werden.

- Die aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen dihydroxyfunktionellen
20 Verbindungen haben bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 120 bis 6000 g/mol, insbesondere bevorzugt von 200 bis 4500 g/mol.

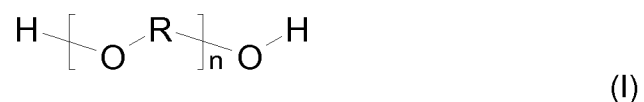
- Die Angabe eines zahlenmittleren Molekulargewichts impliziert also, dass es sich bei den bevorzugten dihydroxyfunktionellen Verbindungen um Mischungen von verschiedenen
25 großen dihydroxyfunktionellen Molekülen handelt. Bevorzugt handelt es sich bei den dihydroxyfunktionellen Verbindungen um Polyetherdiole, Polyesterdiole oder Dimerdiole.

- Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die Dimerfettsäuren und die aliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen, bevorzugt aliphatischen
30 dihydroxyfunktionellen Verbindungen in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,6/1,7, bevorzugt von 0,8/2,2 bis 1,6/1,8 und ganz besonders bevorzugt von 0,9/2,1 bis

1,5/1,8 miteinander umgesetzt werden. Durch den Überschuss von Hydroxylgruppen werden damit hydroxyfunktionelle Reaktionsprodukte erhalten, die zudem eine geringe Säurezahl aufweisen. Durch die Höhe des Überschusses kann das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes gesteuert werden. Wird ein nur geringer Überschuss des hydroxyfunktionellen Reaktanten eingesetzt, entstehen entsprechend langkettigere Produkte, da nur dann eine möglichst vollständige Umsetzung der vorhandene Säuregruppen garantiert ist. Bei einem höheren Überschuss des hydroxyfunktionellen Reaktanten entstehen entsprechend kurzkettigere Reaktionsprodukte. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Reaktionsprodukte wird natürlich auch vom Molekulargewicht der Reaktanten, beispielsweise den bevorzugt aliphatischen dihydroxyfunktionellen Verbindungen, beeinflusst. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der bevorzugten Reaktionsprodukte kann breit variieren und liegt bevorzugt von 600 bis 40.000 g/mol, insbesondere von 800 bis 10.000 g/mol, ganz besonders bevorzugt von 1200 bis 5000 g/mol.

Die bevorzugten Reaktionsprodukte können also auch als lineare blockartige Verbindungen A-(B-A)_n beschrieben werden. Mindestens eine Art der Blöcke basiert dann auf einer Verbindung (v). Bevorzugt basieren die Blöcke B auf Dimerfettsäuren, das heißt Verbindungen (v). Die Blöcke A basieren bevorzugt auf aliphatischen dihydroxyfunktionellen Verbindungen, insbesondere bevorzugt auf aliphatischen Polyetherdiolen, Polyesterdiolen oder Dimerdiolen. Im letzteren Fall basiert das jeweilige Reaktionsprodukt also ausschließlich auf miteinander verknüpften Verbindungen (v).

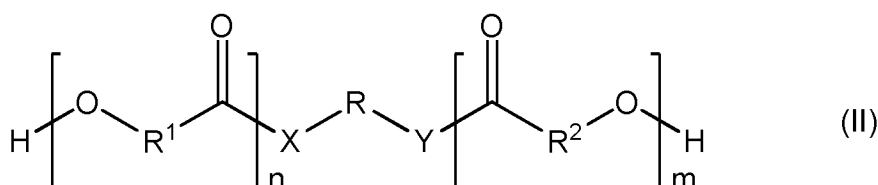
Ganz besonders bevorzugte Reaktionsprodukte (R) sind herstellbar durch Umsetzung von Dimerfettsäuren mit mindestens einer aliphatischen dihydroxyfunktionellen Verbindung der allgemeinen Strukturformel (I):



wobei es sich bei R um einen C₃- bis C₆-Alkylenrest handelt und n entsprechend so gewählt ist, dass die Verbindung der Formel (I) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 120 bis 6000 g/mol besitzt, die Dimerfettsäuren und die Verbindungen der Formel (I) in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,6/1,7 eingesetzt werden und wobei das resultierende Reaktionsprodukt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 600 bis 40000 g/mol und eine Säurezahl von kleiner 10 mg KOH/g besitzt.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird hier n so gewählt, dass die Verbindung der Formel (I) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 450 bis 2200 g/mol, insbesondere 800 bis 1200 g/mol besitzt. Bei R handelt es sich bevorzugt um einen C₃- oder einen C₄-Alkylenrest. Besonders bevorzugt handelt es sich um einen iso-Propylen- oder einen Tetramethylenrest. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei der Verbindung der Formel (I) um Polypropylenglycol oder um Polytetrahydrofuran. Die Dimerfettsäuren und die Verbindungen der Formel (I) werden hier bevorzugt in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,3/1,7 eingesetzt. Das resultierende Reaktionsprodukt besitzt in dieser Ausführungsform bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 5000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 4500 g/mol und ganz besonderes bevorzugt 2500 bis 4000 g/mol.

Ebenfalls ganz besonders bevorzugte Reaktionsprodukte (R) sind herstellbar durch Umsetzung von Dimerfettsäuren mit mindestens einer dihydroxyfunktionellen Verbindung der allgemeinen Strukturformel (II):



wobei

R für einen divalenten organischen Rest umfassend 2 bis 10 Kohlenstoffatome steht,

R¹ und R² unabhängig voneinander für geradkettige oder verzweigte Alkylenreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen,

- X und Y unabhängig voneinander für O, S oder NR^3 stehen, worin R^3 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und m und n entsprechend so gewählt sind, dass die Verbindung der Formel (II) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 450 bis 2200 g/mol besitzt,
- 5 wobei die Komponenten (a) und (b) in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,6/1,7 eingesetzt werden und das resultierende Reaktionsprodukt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 5000 g/mol und eine Säurezahl von kleiner 10 mg KOH/g besitzt.
- 10 In Strukturformel (II) steht R für einen divalenten organischen Rest umfassend 2 bis 10 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Der Rest R kann beispielsweise aliphatisch, aromatisch oder araliphatisch sein. Der Rest R kann neben Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen auch Heteroatome wie beispielsweise O oder N enthalten. Er kann gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise steht R für
- 15 einen aliphatischen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für einen aliphatischen Rest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt für einen aliphatischen Rest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise steht der Rest R für C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 oder $\text{C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4$.
- 20 R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander für geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise enthalten diese Reste nur Kohlenstoff und Wasserstoff.
- 25 In den Verbindungen der Strukturformel (II) können alle n Reste R^1 und alle m Reste R^2 gleich sein. Ebenso ist es aber auch möglich, dass unterschiedliche Arten von Resten R^1 und R^2 vorhanden sind. Bevorzugt sind alle Reste R^1 und R^2 gleich.
- Bei R^1 und R^2 handelt es sich ganz besonders bevorzugt um einen C_4 - oder einen C_5 -
- 30 Alkylrest, insbesondere um einen Tetramethylen- oder Pentamethylenrest. In einer

ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stehen beide Reste R^1 und R^2 für Pentamethylenreste.

X und Y stehen unabhängig voneinander für O, S oder NR^3 , worin R^3 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht. Vorzugsweise stehen X und Y unabhängig voneinander für O oder NR^3 , besonders bevorzugt stehen diese unabhängig voneinander für O und NH, ganz besonders bevorzugt stehen X und Y für O.

Die Indizes m und n sind entsprechend so gewählt, dass die Verbindungen der Strukturformel (II) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 450 bis 2200 g/mol, vorzugsweise 500 bis 1400 g/mol, besonders bevorzugt 500 bis 1200 g/mol besitzt.

Die Polyesterpolyole der allgemeinen Strukturformel (I) lassen sich in einer ersten Route herstellen, indem Verbindungen $HX-R-YH$ als sogenannte Starterverbindungen fungieren und durch Ringöffnungspolymerisation von Lactonen der Hydroxycarbonsäuren $HO-R^1-COOH$ und $HO-R^2-COOH$ die hydroxyterminierten Polyesterketten an die Starterverbindung polymerisiert werden. Nach einer zweiten Route können natürlich auch zuerst alpha-Hydroxy-gamma-Carboxy-terminierte Polyester hergestellt werden, beispielsweise durch Ringöffnungspolymerisation von Lactonen der Hydroxycarbonsäuren $HO-R^1-COOH$ und $HO-R^2-COOH$ oder durch Polykondensation der Hydroxycarbonsäuren $HO-R^1-COOH$ und $HO-R^2-COOH$. Die alpha-Hydroxy-gamma-Carboxy-terminierten Polyester können dann wiederum mit Verbindungen $HX-R-YH$ mittels einer Kondensationsreaktion zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Polyesterdiolen umgesetzt werden.

Entsprechende Verfahren sind beispielsweise in der Deutschen Offenlegungsschrift 2234265 „Hydroxylendständige Polylactone“ des Anmelders Stamicarbon N.V. beschrieben.

Die Dimerfettsäuren und die Verbindungen der Formel (II) werden hier bevorzugt in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,3/1,7 eingesetzt. Das resultierende

Reaktionsprodukt besitzt in dieser Ausführungsform bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 5000 g/mol, bevorzugt 1200 bis 4500 g/mol und ganz besonderes bevorzugt 1300 bis 4500 g/mol.

- 5 Ebenfalls ganz besonders bevorzugte Reaktionsprodukte (R) sind herstellbar durch Umsetzung von Dimerfettsäuren mit Dimerdiolen, wobei die Dimerfettsäuren und Dimerdiole in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,6/1,7 eingesetzt werden und das resultierende Reaktionsprodukt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 5000 g/mol und eine Säurezahl von kleiner 10 mg KOH/g besitzt.

- 10 Bevorzugte Dimerdiole sind bereits weiter oben beschrieben. Bevorzugt ist hier, dass die Dimerfettsäuren und Dimerdiole in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,3/1,7 eingesetzt werden. Das resultierende Reaktionsprodukt besitzt hier bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 5000 g/mol, bevorzugt 1300 bis 4500 g/mol und ganz besonderes bevorzugt 1500 bis 4000 g/mol.

- Aus oben Gesagtem folgt, dass die Reaktionsprodukte (R) durch den ausschließlichen Einsatz von Verbindungen (v) herstellbar sind. Beispielsweise ist es möglich, die Reaktionsprodukte durch den Einsatz der oben beschriebenen bevorzugten Dimerfettsäuren und Dimerdiolen herzustellen. Bei beiden Verbindungsklassen handelt es sich um Verbindungen (v) beziehungsweise beide Verbindungsklassen sind Gemische enthaltend difunktionelle Verbindungen (v). Genauso ist es aber möglich, durch die Umsetzung von Verbindungen (v), bevorzugt Dimerfettsäuren, mit anderen organischen Verbindungen, insbesondere solchen der Strukturformeln (I) und (II), Reaktionsprodukte (R) herzustellen.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass bei der Herstellung der Reaktionsprodukte 30 bis 100 mol-% mindestens einer Verbindung (v) eingesetzt wird. Werden ausschließlich Verbindungen (v) eingesetzt, so werden augenscheinlich mindestens zwei Verbindungen (v) eingesetzt.

Der Anteil der Reaktionsprodukte (R) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,75 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks (b.2.1).

- 5 Liegt der Gehalt der Reaktionsprodukte (R) unter 0,1 Gew.-% so ist es gegebenenfalls möglich, dass keine Verbesserung der Schlagfestigkeit mehr erzielt wird. Liegt der Gehalt bei mehr als 15 Gew.-% so können unter Umständen Nachteile auftreten, wie zum Beispiel eine Inkompatibilität des besagten Reaktionsprodukts im wässrigen Beschichtungsmittel. Eine solche Inkompatibilität kann sich beispielsweise durch
10 ungleichmäßigen Verlauf sowie durch Ausschwimmen oder Absetzen zeigen.

Das erfindungsgemäße Reaktionsprodukt ist in der Regel in wässrigen Systemen schwer löslich. Es wird daher bevorzugt direkt bei der Herstellung des pigmentierten wässrigen Basislacks (b.2.1) eingesetzt und nicht erst nach erfolgter Herstellung in das
15 ansonsten fertige Beschichtungsmittel hinzugegeben.

Der erfindungsgemäß einzusetzende Basislack (b.2.1) enthält bevorzugt mindestens ein Pigment. Hierunter zu verstehen sind an sich bekannte farbgebende und/oder optisch
20 effektgebende Pigmente. Besonders bevorzugt enthält er ein optisch 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. Die Begriffe farbgebendes
25 Pigment und Farbpigment sind ebenso wie die Begriffe optisch effektgebendes Pigment und Effektpigment austauschbar.

Bevorzugte Effektpigmente sind beispielsweise plättchenförmige Metalleffektpigmente wie blättchenförmige Aluminiumpigmente, Goldbronzen, feuergefärbte Bronzen
30 und/oder Eisenoxid-Aluminiumpigmente, Perglanzpigmente wie Fischsilber, basisches Bleicarbonat, Bismutoxidchlorid und/oder Metalloxid-Glimmer-Pigmente und/oder

sonstige Effektpigmente wie blättchenförmiges Graphit, blättchenförmiges Eisenoxid, Mehrschicht-Effekt-Pigmente aus PVD-Filmen und/oder Liquid Crystal Polymer-Pigmente. Besonders bevorzugt sind plättchenförmige Metalleffektpigmente, insbesondere blättchenförmige Aluminiumpigmente.

5

Als typische Farbpigmente zu nennen sind insbesondere anorganische farbgebende Pigmente wie Weißpigmente wie Titandioxid, Zink-Weiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramariningrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

10

Der Anteil der Pigmente liegt vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 40,0 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 20,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 5,0 bis 15,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks (b.2.1).

15

Der wässrige Basislack (b.2.1) enthält bevorzugt noch mindestens ein von dem Reaktionsprodukte (R) verschiedenes Polymer als Bindemittel, insbesondere mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyacrylaten und/oder Mischpolymerisaten der genannten Polymere, insbesondere Polyurethan-Polyacrylate.

20

Bevorzugte Polyurethanharze werden beispielsweise beschrieben in

- der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 4, Zeile 19 bis Seite 11 Zeile 29 (Polyurethanpräpolymer B1)
- der europäischen Patentanmeldung EP 0 228 003 A1, Seite 3, Zeile 24 bis Seite 5, Zeile 40,

25

- 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.

5

Bevorzugte Polyester werden beispielsweise in DE 4009858 A1 in Spalte 6, Zeile 53 bis Spalte 7, Zeile 61 und Spalte 10, Zeile 24 bis Spalte 13, Zeile 3 beschrieben.

Bevorzugte Polyurethan-Polyacrylat-Mischpolymerisate und deren Herstellung werden
10 beispielsweise in WO 91/15528 A1, Seite 3, Zeile 21 bis Seite 20, Zeile 33 sowie in DE 4437535 A1, Seite 2, Zeile 27 bis Seite 6, Zeile 22 beschrieben.

Die beschriebenen Polymere als Bindemittel sind bevorzugt hydroxyfunktionell. Bevorzugt enthalten die wässrigen Basislacke (b.2.1) neben dem Reaktionsprodukte (R)
15 mindestens ein Polyurethan, mindestens ein Polyurethan-Polyacrylat-Mischpolymerisat, oder mindestens ein Polyurethan und ein Polyurethan-Polyacrylat-Mischpolymerisat.

Der Anteil der weiteren Polymere als Bindemittel, bevorzugt ausgewählt aus mindestens einem Polyurethan, mindestens einem Polyurethan-Polyacrylat-Mischpolymerisat, oder
20 mindestens einem Polyurethan und einem Polyurethan-Polyacrylat-Mischpolymerisat, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 15,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 12,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislackes (b.2.1).

25 Zudem enthält der Basislack (b.2.1) bevorzugt mindestens ein an sich bekanntes typisches Vernetzungsmittel. Bevorzugt enthält er als Vernetzungsmittel mindestens ein Aminoplastharz und/oder ein blockiertes Polyisocyanat, bevorzugt ein Aminoplastharz. Unter den Aminoplastharzen sind insbesondere Melaminharze bevorzugt.

30 Der Anteil der Vernetzungsmittel, insbesondere Aminoplastharze und/oder blockierte Polyisocyanate, besonders bevorzugt Aminoplastharze, darunter bevorzugt

Melaminharze, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 15,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 10,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislackes (b.2.1).

5 Bevorzugt ist zudem ein Verdicker enthalten. Als Verdicker eignen sich anorganische Verdicker aus der Gruppe der Schichtsilikate. Besonders geeignet sind Lithium-Aluminium-Magnesium Silikate. Neben den anorganischen Verdickern können jedoch auch ein oder mehrere organische Verdicker eingesetzt werden. Diese werden vorzugsweise gewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-
10 Copolymerisat-Verdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt Rheovis AS S130 (BASF) und Polyurethanverdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt Rheovis PU 1250 (BASF). Die eingesetzten Verdicker sind von den zuvor beschriebenen Polymeren, beispielsweise den bevorzugten Bindemitteln, verschieden. Bevorzugt sind anorganische Verdicker aus der Gruppe der Schichtsilikate.

15 Der Anteil der Verdicker liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislackes (b.2.1).

20 Darüber hinaus kann der wässrige Basislack (b.2.1) noch mindestens einen Zusatzstoff enthalten. Beispiele für derartige Zusatzstoffe sind rückstandsfrei oder im Wesentlichen rückstandsfrei thermisch zersetzbare Salze, von den bereits genannten Polymeren als Bindemittel verschiedene physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Harze als Bindemittel, weitere Vernetzungsmittel, organische Lösemittel,
25 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), Flammschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Sikkative, Biozide
30 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],

bekannt. Sie werden in den üblichen und bekannten Mengen eingesetzt. Beispielsweise kann ihr Anteil im Bereich von 1,0 bis 40,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks (b.2.1), liegen.

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

Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Basislacke (b.2.1) bei 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 8 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 12 bis 55 Gew.-%.

Unter Festkörpergehalt (nicht-flüchtiger Anteil) ist derjenige Gewichtsanteil zu verstehen, der unter festgelegten Bedingungen beim Eindampfen als Rückstand verbleibt. In der vorliegenden Anmeldung wird der Festkörper nach DIN EN ISO 3251 bestimmt. Dazu wird der Basislack für 60 Minuten bei 130°C eingedampft.

Diese Prüfmethode wird, sofern nicht anders angegeben, ebenfalls angewandt, um beispielsweise den Anteil verschiedener Komponenten des Basislacks, beispielsweise eines Polyurethanharzes, eines Polyurethan-Polyacrylat-Mischpolymerisats, eines Reaktionsprodukts (R) oder eines Vernetzungsmittels, am Gesamtgewicht des Basislacks festzulegen beziehungsweise vorzubestimmen. Es wird der Festkörper einer

Dispersion eines Polyurethanharzes, eines Polyurethan-Polyacrylat-Mischpolymerisats, eines Reaktionsprodukts (R) oder eines Vernetzungsmittels, welche dem Basislack zugegeben werden soll, bestimmt. Durch Berücksichtigung des Festkörpers der Dispersion und der in dem Basislack eingesetzten Menge der Dispersion kann dann der Anteil der Komponente an der Gesamtkomposition ermittelt beziehungsweise festgelegt werden.

Der erfindungsgemäße Basislack ist wässrig. Der Ausdruck „wässrig“ ist dem Fachmann in diesem Zusammenhang bekannt. Gemeint ist grundsätzlich ein Basislack, der nicht ausschließlich auf organischen Lösemitteln basiert, das heißt nicht ausschließlich als Lösemittel solche auf organischer Basis enthält, sondern der im Gegenteil als Lösemittel einen signifikanten Anteil Wasser enthält. Bevorzugt ist „wässrig“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung so zu verstehen, dass das jeweilige Beschichtungsmittel, insbesondere der Basislack, einen Anteil von mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 45 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der enthaltenen Lösemittel (das heißt Wasser und organische Lösemittel), aufweist. Darunter bevorzugt beträgt der Anteil an Wasser 40 bis 95 Gew.-%, insbesondere 45 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der enthaltenen Lösemittel.

Dieselbe Definition von wässrig gilt selbstverständlich für alle weiteren im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschriebenen Systeme, beispielsweise für den wässrigen Charakter der Elektrotauchlacke (e.1).

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke (b.2.1) kann unter Einsatz der für die Herstellung von Basislacken üblichen und bekannten Mischverfahren und Mischaggregaten erfolgen.

Für die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Basislacke (b.2.2.x) gilt, dass mindestens einer dieser Basislacke die für den Basislack (b.2.1) beschriebenen erfindungswesentlichen Merkmale aufweist. Das heißt insbesondere,

dass mindestens einer der Basislacke (b.2.2.x) mindestens eine wässrige Dispersion enthaltend mindestens ein Mischpolymerisat (MP) enthält. Auch alle im Rahmen der Beschreibung des Basislacks (b.2.1) beschriebenen bevorzugten Merkmale und Ausführungsformen gelten bevorzugt für mindestens einen der Basislacke (b.2.2.x).

5

In der weiter oben beschriebenen bevorzugten Variante (a) der Stufe (2.2) des erfindungsgemäßen Verfahrens, in der die beiden eingesetzten Basislacke (b.2.2.x) identisch sind, gelten somit augenscheinlich für beide Basislacke (b.2.2.x), dass sie die für den Basislack (b.2.1) beschriebenen erfindungswesentlichen Merkmale aufweisen.

10 In dieser Variante enthalten die Basislacke (b.2.2.x) bevorzugt wie oben beschriebene Effektpigmente, insbesondere blättchenförmige Aluminiumpigmente. Bevorzugte Anteile sind 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks. Er kann aber auch noch weitere Pigmente, das heißt insbesondere Buntpigmente enthalten.

15

In der weiter oben beschriebenen bevorzugten Variante (b) der Stufe (2.2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt zunächst ein erster Basislack (b.2.2.a) aufgebracht, der auch als farbvorbereitender Basislack bezeichnet werden kann. Er dient also als Grundlage für eine dann folgende Basislackschicht, die dann optimal ihre
20 Funktion der Farb- und/oder Effektgebung erfüllen kann.

In einer ersten besonderen Ausführungsform der Variante (b) ist ein solcher farbvorbereitender Basislack im Wesentlichen frei von Buntpigmenten und Effektpigmenten. Insbesondere enthält ein solcher Basislack (b.2.2.a) weniger als 2
25 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-% an Buntpigmenten und Effektpigmenten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des pigmentierten wässrigen Basislacks. Bevorzugt ist er frei von solchen Pigmenten. Der farbvorbereitende Basislack enthält in dieser Ausführungsform bevorzugt Schwarz- und/oder Weißpigmente, insbesondere bevorzugt beide Arten von diesen Pigmenten. Bevorzugt enthält er 5 bis 20 Gew.-%,
30 bevorzugt 8 bis 12 Gew.-% Weißpigmente und 0,05 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-% Schwarzpigmente, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks. Die

sich daraus ergebende graue Farbe, die durch das Verhältnis von Weiß- und Schwarzpigmenten in unterschiedlichen Helligkeitsstufen eingestellt werden kann, stellt für den dann folgenden Basislackschicht-Aufbau eine individuell anpassbare Basis dar, sodass die Farbe und/oder die Effektgebung des folgenden Basislackaufbaus optimal zur Geltung kommen kann. Die Pigmente sind dem Fachmann bekannt und auch weiter oben beschrieben. Als Weißpigment ist hier Titandioxid, als Schwarzpigment Ruß bevorzugt.

Für den Basislack für die zweite oder die zweite und dritte Basislackschicht innerhalb dieser Ausführungsform der Variante (b) gilt bevorzugt das für den unter Variante (a) beschriebenen Basislack (b.2.2.x) Gesagte. Insbesondere enthält er bevorzugt Effektpigmente. Dabei kann sowohl für den farbvorbereitenden Basislack (b.2.2.x) als auch für den zweiten Basislack (b.2.2.x), der bevorzugt Effektpigmente enthält, gelten, dass die für den Basislack (b.2.1) beschriebenen erfindungswesentlichen Merkmale erfüllt sein müssen. Natürlich können auch beide Basislacke (b.2.2.x) diese Merkmale erfüllen.

In einer zweiten besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann aber auch der farbvorbereitende Basislack (b.2.2.a) Buntpigmente enthalten. Diese Variante bietet sich insbesondere dann an, wenn die resultierende Mehrschichtlackierung einen hoch chromatischen Farbton haben soll, beispielsweise ein sehr farbtiefes Rot oder Gelb. Dabei enthält dann der farbvorbereitende Basislack (b.2.2.a) beispielsweise einen Anteil von 2 bis 6 Gew.-% Buntpigmente, insbesondere Rotpigmente und/oder Gelbpigmente, bevorzugt in Kombination mit 3 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 10 Gew.-% Weißpigmenten. Der dann in der Folge aufgebraute mindestens eine weitere Basislack enthält dann augenscheinlich ebenfalls die entsprechenden Buntpigmente, sodass der erste Basislack (b.2.2.a) wiederum der Farbvorbereitung dient. Auch in dieser Ausführungsform kann jeder einzelne, mehrere oder alle der Basislacke (b.2.2.x) ein solcher sein, der die für den Basislack (b.2.1) beschriebenen erfindungswesentlichen Merkmale erfüllt.

Auch in der weiter oben beschriebenen bevorzugten Variante (c) der Stufe (2.2) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann jeder einzelne, mehrere oder alle der Basislacke (b.2.2.x) ein solcher sein, der die für den Basislack (b.2.1) beschriebenen erfindungswesentlichen Merkmale erfüllt.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Mehrschichtlackierungen unter Verzicht auf einen separaten Härtungsschritt. Trotzdem resultieren durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens Mehrschichtlackierungen, die eine ausgezeichnete Schlagfestigkeit, insbesondere Steinschlagfestigkeit aufweisen.

10

Die Schlagfestigkeit beziehungsweise Steinschlagfestigkeit von Lackierungen kann nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise bietet sich der Steinschlagtest nach DIN 55966-1 an. Eine Auswertung der entsprechend behandelten Lackierungsoberflächen hinsichtlich des Grads der Beschädigung und damit hinsichtlich der Qualität der Steinschlagfestigkeit kann nach DIN EN ISO 20567-1 erfolgen.

15

Das beschriebene Verfahren kann grundsätzlich auch zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf nicht metallischen Substraten, beispielsweise Kunststoffsubstraten, eingesetzt werden. Dabei wird dann der Basislack (b.2.1) oder der erste Basislack (b.2.2.a) auf ein gegebenenfalls vorbehandeltes Kunststoffsubstrat, bevorzugt direkt auf ein gegebenenfalls vorbehandeltes Kunststoffsubstrat aufgebracht.

20

Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen erläutert.

25 **Beispiele**

Spezifizierung bestimmter eingesetzter Komponenten und Messmethoden

Dimerfettsäure:

Die eingesetzte Dimerfettsäure enthält weniger als 1,5 Gew.-% trimere Moleküle, 98 Gew.-% dimere Moleküle und kleiner 0,3 Gew.-% Fettsäure (Monomer). Sie wird auf der Basis von Linolen-, Linol- und Ölsäure hergestellt (Pripol™ 1012-LQ-(GD) (Fa. Croda).

30

Polyester 1 (P1):

Hergestellt gemäß Beispiel D, Spalte 16, Z. 37 bis 59 der DE 4009858 A. Die entsprechende Lösung des Polyesters hat einen Festkörpergehalt von 60 Gew.-%, wobei als Lösemittel Butylglykol anstatt Butanol verwendet wurde, das heißt als Lösemittel hauptsächlich Butylglykol und Wasser enthalten sind.

Bestimmung des zahlenmittleren Molekulargewichts:

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

Herstellung eines erfindungsgemäß einzusetzenden Reaktionsproduktes (R)

In einem 4 l Edelstahlreaktor, ausgestattet mit Ankerrührer, Thermometer, Kühler, Thermometer zur Kopftemperaturmessung und Wasserabscheider wurden 2000,0 g lineares, diolisches PolyTHF1000 (2 mol), 579,3 g Dimerfettsäure (1 mol) und 51 g Cyclohexan in Anwesenheit von 2,1 g Di-n-butylzinnoxid (Axion® CS 2455, Fa. Chemtura) auf 100°C aufgeheizt. Es wurde langsam weitergeheizt bis zum Einsetzen der Kondensation. Bei einer maximalen Kopftemperatur von 85°C wurde dann schrittweise bis auf 220°C weitergeheizt. Der Reaktionsfortschritt wurde über die Bestimmung der Säurezahl verfolgt. Nach Erreichen einer Säurezahl von ≤ 3 mg KOH/g wurde noch vorhandenes Cyclohexan unter Vakuum abdestilliert. Man erhielt ein zähflüssiges Harz.

Kondensatmenge (Wasser): 34,9 g

Säurezahl: 2,7 mg KOH / g

Feststoffgehalt (60 min bei 130°C): 100,0 %

Molekulargewicht (Dampfdruckosmose):

Mn: 2200 g/mol

Viskosität: 5549 mPas,

(gemessen bei 23°C mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. Brookfield, Typ CAP

5 2000+, Spindel 3, Scherrate: 1333 s⁻¹)

Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacks 1, der direkt als farbgebende Schicht auf die KTL aufgetragen werden kann.

10

Tabelle A: Wasserbasislack 1

Komponente	Gewichtsteile
Wässrige Phase	
3%ige Na-Mg-Schichtsilikatlösung	27
Deionisiertes Wasser	15,9
Butylglykol	3,5
Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat; hergestellt gemäß S. 7, Z. 55 bis S.8, Z. 23 der DE 4437535 A1	2,4
50 Gew.-%ige Lösung Rheovis® PU 1250 (BASF) Rheologiemittel	0,2
Polyester 1 (P1)	2,5
TMDD (BASF)	1,2
Melaminformaldehydharz (Luwipal 052 von der BASF SE)	4,7
10%iges Dimethylethanolamin in Wasser	0,5
Pfropfmischpolymerisat auf Polyurethanbasis; hergestellt analog DE 19948004 - A1 (Seite 27 – Beispiel 2)	19,6
Isopropanol	1,4
Byk-347® der Firma Altana	0,5
Pluriol® P 900 der Firma BASF SE	0,3
Tinuvin® 384-2 der Firma BASF SE	0,6

Tinuvin 123 der Firma BASF SE	0,3
Rußpaste	4,3
Blaupaste	11,4
Mica-Schlämme	2,8
Organische Phase	
Aluminiumpigment, erhältlich von Firma Altana-Eckart	0,3
Butylglykol	0,3
Pfropfmischpolymerisat auf Polyurethanbasis; hergestellt analog DE 19948004 - A1 (Seite 27 – Beispiel 2)	0,3

Herstellung der Blaupaste:

Die Blaupaste wurde aus 69,8 Gewichtsteilen einer gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 91/15528 Bindemitteldispersion A hergestellten acrylierten Polyurethandispersion, 12,5 Gewichtsteilen Paliogen® Blau L 6482, 1,5 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin (10%ig in VE-Wasser), 1,2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Polyethers (Pluriol® P900 der Firma BASF SE) und 15 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser hergestellt.

10

Herstellung der Rußpaste:

Die Rußpaste wurde aus 25 Gewichtsteilen einer gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 91/15528 Bindemitteldispersion A hergestellten acrylierten Polyurethandispersion, 10 Gewichtsteilen Ruß, 0,1 Gewichtsteilen Methylisobutylketon, 1,36 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin (10%ig in VE-Wasser), 2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Polyethers (Pluriol® P900 der Firma BASF SE) und 61,45 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser hergestellt.

20

Herstellung der Mica-Schlämme:

Die Mica-Schlämme wurde durch Vermischen mittels eines Rührorgans von 1,5 Gewichtsteilen Pfropfmischpolymerisat auf Polyurethanbasis; hergestellt analog DE

- 5 19948004 - A1 (Seite 27 – Beispiel 2) und 1,3 Gewichtsteilen der handelsüblichen Mica Mearlin Ext. Fine Violet 539V der Firma Merck erhalten.

Herstellung eines erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E1, der direkt als farbgebende Schicht auf die KTL aufgetragen werden kann.

- 10 Der Wasserbasislack E1 wurde analog Tabelle A hergestellt, wobei allerdings statt dem Polyester P1 das Reaktionsprodukt (R) eingesetzt wurde. Dabei wurden die entsprechenden Lösemittel ausgeglichen und bzgl. Festkörper der entsprechenden Bindemittel ausgetauscht.

15 **Vergleich zwischen den Wasserbasislacken 1 und E1**

Zur Bestimmung der Steinschlagbeständigkeit wurden die Mehrschichtlackierungen nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

Ein mit einer KTL beschichtetes Stahlblech der Abmessungen 10 x 20 cm diente als Substrat.

- 20 Auf dieses Blech wurde zunächst der jeweilige Basislack pneumatisch appliziert. Nach 1 min Ablüften des Basislacks bei Raumtemperatur wurde der Basislack über 10 min bei 70 °C im Umluftofen zwischengetrocknet. Auf die getrocknete Wasserbasislackschicht wurde ein üblicher Zweikomponentenklarlack appliziert. Die resultierende Klarlackschicht wurde während 20 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet.
- 25 Anschließend wurden die Wasserbasislackschicht und die Klarlackschicht in einem Umluftofen während 30 Minuten bei 160°C gehärtet.

Die so erhaltenen Mehrschichtlackierungen wurden bzgl. Steinschlaghaftung untersucht. Dazu wurde der Steinschlagtest nach DIN 55966-1 durchgeführt. Die Beurteilung der Ergebnisse des Steinschlagtests wurde nach DIN EN ISO 20567-1 durchgeführt.

- 30 Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1: Steinschlagbeständigkeit der Wasserbasislacke 1 und E1

WBL	Steinschlagergebnis	Beurteilung
1	2,5	niO
5 E1	1,5	iO

Die Ergebnisse untermauern, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen Polyester die Steinschlagbeständigkeit im Vergleich zu dem Wasserbasislack 1 deutlich erhöht.

Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacks 2, der direkt als nicht farbgebende Schicht auf die KTL aufgetragen werden kann.

Die in den Tabelle B unter „wässrige Phase“ aufgeführten Komponenten wurden in der angegebenen Reihenfolge zu einer wässrigen Mischung zusammengerührt. Sodann wurde 10 Minuten lang gerührt und mit Hilfe von deionisiertem Wasser und Dimethylethanolamin auf einen pH Wert von 8 und eine Spritzviskosität von 58 mPas bei einer Scherbelastung von 1000 s^{-1} , gemessen mit einem Rotations-Viskosimeter (Gerät Rheomat RM 180 der Firma Mettler-Toledo) bei 23°C, eingestellt.

Tabelle B: Wasserbasislack 2

Komponente	Gewichtsteile
Wässrige Phase	
3%ige Na-Mg-Schichtsilikatlösung	14
Deionisiertes Wasser	16
Butylglykol	1,4
Polyester 1 (P1)	2,3
3 Gew.%ige wässrige Rheovis® AS S130 Lösung; Rheologiemittel, erhältlich von BASF, in Wasser	6
TMDD (BASF)	1,6
Melaminformaldehydharz (Cymel® 1133 von der Cytec)	5,9
10%iges Dimethylethanolamin in Wasser	0,4

Polyurethandispersion – hergestellt nach WO 92/15405 (Seite 14, Zeile 13 bis Seite 15, Zeile 28)	20
2-Ethylhexanol	3,5
Triisobutylphosphat	2,5
Nacure® 2500 der Firma King Industries	0,6
Weißpaste	24
Rußpaste	1,8

Herstellung der Rußpaste:

Die Rußpaste wurde aus 25 Gewichtsteilen einer gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 91/15528 Bindemitteldispersion A hergestellten acrylierten Polyurethandispersion, 10 Gewichtsteilen Ruß, 0,1 Gewichtsteilen Methylisobutylketon, 1,36 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin (10%ig in VE-Wasser), 2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Polyethers (Pluriol® P900 der Firma BASF SE) und 61,45 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser hergestellt.

10

Herstellung der Weißpaste:

Die Weißpaste wurde aus 43 Gewichtsteilen einer gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 91/15528 Bindemitteldispersion A hergestellten acrylierten Polyurethandispersion, 50 Gewichtsteilen Titan Rutil 2310, 3 Gewichtsteilen 1-Propoxy-2-Propanol eines und 4 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser hergestellt.

15

Herstellung eines erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E2, der direkt als nicht farbgebende Schicht auf die KTL aufgetragen werden kann.

Der Wasserbasislack E2 wurde analog Tabelle B hergestellt, wobei allerdings statt dem statt dem Polyester P1 das Reaktionsprodukt (R) eingesetzt wurde. Dabei wurden die entsprechenden Lösemittel ausgeglichen und bzgl. Festkörper der entsprechenden Bindemittel ausgetauscht.

20

Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacks 3, der direkt als farbgebende Schicht auf die Wasserbasislacke 2 und E2 aufgetragen werden kann.

5 Tabelle C: Wasserbasislack 3

Komponente	Gewichtsteile
Wässrige Phase	
3%ige Na-Mg-Schichtsilikatlösung	20,35
Deionisiertes Wasser	17,27
Butylglykol	2,439
Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat; hergestellt gemäß S. 7, Z. 55 bis S.8, Z. 23 der DE 4437535 A1	2,829
50 Gew.-%ige Lösung Rheovis® PU 1250 (BASF) Rheologiemittel	0,234
3 Gew.-%ige wässrige Rheovis® AS S130 Lösung; Rheologiemittel, erhältlich von BASF, in Wasser	4,976
TMDD (BASF)	1,317
Melaminformaldehydharz (Cymel® 1133 von der Cytec)	3,512
10%iges Dimethylethanolamin in Wasser	1,356
Polyurethandispersion – hergestellt nach WO 92/15405 (Seite 14, Zeile 13 bis Seite 15, Zeile 28)	24,976
Isopropanol	1,659
Byk-347® der Firma Altana	0,537
Pluriol® P 900 der Firma BASF SE	0,39
2-Ethylhexanol	1,854
Triisobutylphosphat	1,151
Nacure® 2500 der Firma King Industries	0,39
Tinuvin® 384-2 der Firma BASF SE	0,605
Tinuvin 123 der Firma BASF SE	0,39
Blaupaste	0,605

Organische Phase	
Aluminiumpigment 1, erhältlich von Firma Altana-Eckart	4,585
Aluminiumpigment 2, erhältlich von Firma Altana-Eckart	0,907
Butylglykol	3,834
Polyester 1 (P1)	3,834

Herstellung der Blaupaste:

Die Blaupaste wurde aus 69,8 Gewichtsteilen einer gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 91/15528 Bindemitteldispersion A hergestellten acrylierten

- 5 Polyurethandispersion, 12,5 Gewichtsteilen Paliogen® Blau L 6482, 1,5 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin (10%ig in VE-Wasser), 1,2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Polyethers (Pluriol® P900 der Firma BASF SE) und 15 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser hergestellt.

10 **Vergleich zwischen den Wasserbasislacken 2 und E2**

Zur Bestimmung der Steinschlagbeständigkeit wurden die Mehrschichtlackierungen nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

- 15 Ein mit einer KTL beschichtetes Stahlblech der Abmessungen 10 x 20 cm diente als Substrat.

- 20 Auf dieses Blech wurde zunächst der jeweilige Basislack – Wasserbasislack 2 bzw. E2 - appliziert. Nach 4 min Ablüften des Basislacks bei Raumtemperatur wurde der Wasserbasislack 3 appliziert, anschließend 4 min bei Raumtemperatur abgelüftet und danach über 10 min bei 70 °C im Umluftofen zwischengetrocknet. 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 30 Minuten bei 160°C gehärtet.

25

Die so erhaltenen Mehrschichtlackierungen wurden bzgl. Steinschlaghaftung untersucht. Dazu wurde der Steinschlagtest wurde DIN 55966-1 durchgeführt. Die Beurteilung der Ergebnisse des Steinschlagtests wurde nach DIN EN ISO 20567-1 durchgeführt.

- 5 Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

Tabelle 2: Steinschlagbeständigkeit der Wasserbasislacke 2 und E2

	WBL	Steinschlagergebnis	Beurteilung
10	3 auf 2	2,0	niO
	3 auf E2	1,5	iO

- Die Ergebnisse untermauern, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen Polyester die
 15 Steinschlagbeständigkeit im Vergleich zu dem Wasserbasislack 2 deutlich erhöht.

Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacks 4, der direkt als farbgebende Schicht auf die Wasserbasislacke 2 bzw. E2 aufgetragen werden kann.

- 20 Die in den Tabelle D unter „wässrige Phase“ aufgeführten Komponenten wurden in der angegebenen Reihenfolge zu einer wässrigen Mischung zusammengerührt. Sodann wurde 10 Minuten lang gerührt und mit Hilfe von deionisiertem Wasser und Dimethylethanolamin auf einen pH Wert von 8 und eine Spritzviskosität von 58 mPas bei einer Scherbelastung von 1000 s^{-1} , gemessen mit einem Rotations-Viskosimeter
 25 (Gerät Rheomat RM 180 der Firma Mettler-Toledo) bei 23°C, eingestellt.

Tabelle D: Wasserbasislack 4

Komponente	Gewichtsteile
Wässrige Phase	
3%ige Na-Mg-Schichtsilikatlösung	18,1
Deionisiertes Wasser	13,2
Butylglykol	2,5
Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat; hergestellt gemäß S. 7, Z. 55 bis S.8, Z. 23 der DE 4437535 A1	2,9
Polyester 1 (P1)	4
50 Gew.-%ige Lösung Rheovis® PU 1250 (BASF) Rheologiemittel	0,24
3 Gew.-%ige wässrige Rheovis® AS S130 Lösung; Rheologiemittel, erhältlich von BASF, in Wasser	5,1
TMDD (BASF)	1,4
Melaminformaldehydharz (Cymel® 1133 von der Cytec)	3,6
10%iges Dimethylethanolamin in Wasser	0,6
Polyurethandispersion – hergestellt nach WO 92/15405 (Seite 14, Zeile 13 bis Seite 15, Zeile 28)	25,7
Tinuvin® 384-2 der Firma BASF SE	0,61
Tinuvin 123 der Firma BASF SE	0,39
Pluriol® P 900 der Firma BASF SE	0,4
Byk-347® der Firma Altana	0,6
Iso-Propanol	1,7
2-Ethylhexanol	2
Triisobutylphosphat	1,2
Nacure® 2500 der Firma King Industries	0,4
Weißpaste	0,7
Rotpaste	14,66

Herstellung der Rotpaste:

Die Rotpaste wurde aus 40 Gewichtsteilen einer gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 91/15528 Bindemitteldispersion A hergestellten acrylierten Polyurethandispersion, 34,5 Gewichtsteilen Cinilex DPP Rot, 2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Polyethers (Pluriol® P900 der Firma BASF SE), 3 Gewichtsteilen 1-Propoxy-2-propanol und 20,5 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser hergestellt.

10 Herstellung der Weißpaste:

Die Weißpaste wurde aus 43 Gewichtsteilen einer gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 91/15528 Bindemitteldispersion A hergestellten acrylierten Polyurethandispersion, 50 Gewichtsteilen Titan Rutil 2310, 3 Gewichtsteilen 1-Propoxy-2-Propanol eines und 4 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser hergestellt.

Herstellung eines erfindungsgemäßen Wasserbasislacks E3, der direkt als farbgebende Schicht auf die Wasserbasislacke 2 bzw. E2 aufgetragen werden kann.

20 Der Wasserbasislack E3 wurde analog Tabelle D hergestellt, wobei allerdings statt dem statt dem Polyester P1 das Reaktionsprodukt (R) eingesetzt wurde. Dabei wurden die entsprechenden Lösemittel ausgeglichen und bzgl. Festkörper der entsprechenden Bindemittel ausgetauscht.

25 **Vergleich zwischen den Wasserbasislacken 4 und E3 auf den Wasserbasislacken 2 bzw. E2**

Zur Bestimmung der Steinschlagbeständigkeit wurden die Mehrschichtlackierungen nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

Ein mit einer KTL beschichtetes Stahlblech der Abmessungen 10 x 20 cm diente als Substrat.

Auf dieses Blech wurde zunächst der jeweilige Basislack – Wasserbasislack 2 bzw. E2 - appliziert. Nach 4 min Ablüften des Basislacks bei Raumtemperatur wurde der Wasserbasislack 4 bzw. E3 appliziert, anschließend 4 min bei Raumtemperatur abgelüftet und danach über 10 min bei 70 °C im Umluftofen zwischengetrocknet. 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 30 Minuten bei 160°C gehärtet.

Die so erhaltenen Mehrschichtlackierungen wurden bzgl. Steinschlaghaftung untersucht.

Dazu wurde der Steinschlagtest wurde DIN 55966-1 durchgeführt. Die Beurteilung der Ergebnisse des Steinschlagtests wurde nach DIN EN ISO 20567-1 durchgeführt.

Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 3.

Tabelle 3: Steinschlagbeständigkeit der Wasserbasislacke 2 und E2

WBL	Steinschlagergebnis	Beurteilung
4 auf 2	3,0	niO
4 auf E2	2,0	niO
E3 auf 2	2,0	niO
E3 auf E2	1,5	iO

Die Ergebnisse untermauern, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen Polyester die Steinschlagbeständigkeit deutlich erhöht. Dabei wird deutlich, dass der kombinierte Einsatz in nicht farbgebender und farbgebender Schicht den größten Einfluss aufweist.

Kurzbeschreibung der Abbildungen

Abbildung 1:

5 Schematischer Aufbau einer auf einem metallischen Substrat (S) angeordneten erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung (M) umfassend eine gehärtete Elektrotauchlackschicht (E.1) sowie eine Basislackschicht (B.2.1) und eine Klarlackschicht (K), welche gemeinsam gehärtet wurden.

Abbildung 2:

10 Schematischer Aufbau einer auf einem metallischen Substrat (S) angeordneten erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung (M) umfassend eine gehärtete Elektrotauchlackschicht (E.1), zwei Basislackschichten (B.2.2.x), nämlich eine erste Basislackschicht (B.2.2.a) und eine darüber angeordnete, oberste Basislackschicht
15 (B.2.2.z), sowie eine Klarlackschicht (K), welche gemeinsam gehärtet wurden.

Abbildung 3:

20 Schematischer Aufbau einer auf einem metallischen Substrat (S) angeordneten erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung (M) umfassend eine gehärtete Elektrotauchlackschicht (E.1), drei Basislackschichten (B.2.2.x), nämlich eine erste Basislackschicht (B.2.2.a), eine darüber angeordnete Basislackschicht (B.2.2.b) und eine oberste Basislackschicht (B.2.2.z), sowie eine Klarlackschicht (K), welche
25 gemeinsam gehärtet wurden.

Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung (M) auf einem metallischen
5 Substrat (S) umfassend

(1) Herstellung einer gehärteten Elektrottauchlackschicht (E.1) auf dem metallischen
Substrat (S) durch elektrophoretisches Aufbringen eines Elektrottauchlacks (e.1) auf das
Substrat (S) und anschließende Härtung des Elektrottauchlacks (e.1),

(2) Herstellung (2.1) einer Basislackschicht (B.2.1) oder (2.2) mehrerer direkt
aufeinander folgender Basislackschichten (B.2.2.x) direkt auf der gehärteten
Elektrottauchlackschicht (E.1) durch (2.1) Aufbringen eines wässrigen Basislacks (b.2.1)
direkt auf die Elektrottauchlackschicht (E.1) oder (2.2) direkt aufeinanderfolgendes
15 Aufbringen von mehreren Basislacken (b.2.2.x) auf die Elektrottauchlackschicht (E.1),

(3) Herstellung einer Klarlackschicht (K) direkt auf (3.1) der Basislackschicht (B.2.1)
oder (3.2) einer obersten Basislackschicht (B.2.2.x) durch Aufbringen eines Klarlacks (k)
direkt auf (3.1) die Basislackschicht (B.2.1) oder (3.2) die oberste Basislackschicht
20 (B.2.2.x),

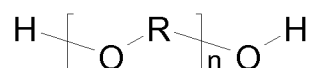
(4) gemeinsame Härtung der (4.1) Basislackschicht (B.2.1) und der Klarlackschicht (K)
oder (4.2) der Basislackschichten (B.2.2.x) und der Klarlackschicht (K),

25 dadurch gekennzeichnet, dass

der Basislack (b.2.1) oder mindestens einer der Basislacke (b.2.2.x)
mindestens ein lineares hydroxyfunktionelles Reaktionsprodukt (R) mit einer Säurezahl
kleiner 20 mg KOH/g, bei dessen Herstellung mindestens eine Verbindung (v)
30 enthaltend zwei funktionelle Gruppen (v.1) sowie einen zwischen den funktionellen

Gruppen angeordneten aliphatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest (v.2) mit 12 bis 70 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird, umfasst.

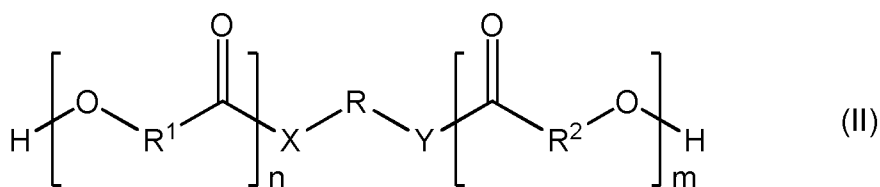
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen (v.1) der mindestens einen Verbindung (v) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei der
10 Herstellung des Reaktionsprodukts (R) dimere Fettsäuren und/oder Dimerdiole als Verbindung (v) eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt (R) herstellbar ist durch Umsetzung von Dimerfettsäuren mit
15 aliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen dihydroxyfunktionellen Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 120 bis 6000 g/mol.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als aliphatische, araliphatische und/oder aromatische dihydroxyfunktionelle Verbindungen
20 Polyetherdiole, Polyesterdiole und/oder Dimerdiole eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Reaktionsprodukt (R) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus
25 - Reaktionsprodukten herstellbar durch Umsetzung von Dimerfettsäuren mit mindestens einer aliphatischen dihydroxyfunktionellen Verbindung der allgemeinen Strukturformel (I):



(I)

wobei es sich bei R um einen C₃- bis C₆-Alkylenrest handelt und n entsprechend so gewählt ist, dass die Verbindung der Formel (I) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 120 bis 6000 g/mol besitzt, die Dimerfettsäuren und die Verbindungen der Formel (I) in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,6/1,7 eingesetzt werden und wobei das resultierende Reaktionsprodukt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 600 bis 40000 g/mol und eine Säurezahl von kleiner 10 mg KOH/g besitzt,

- Reaktionsprodukten herstellbar durch Umsetzung von Dimerfettsäuren mit mindestens einer dihydroxyfunktionellen Verbindung der allgemeinen Strukturformel (II):



wobei

R für einen divalenten organischen Rest umfassend 2 bis 10 Kohlenstoffatome steht,

R¹ und R² unabhängig voneinander für geradkettige oder verzweigte Alkylenreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen,

X und Y unabhängig voneinander für O, S oder NR³ stehen, worin R³ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und

m und n entsprechend so gewählt sind, dass die Verbindung der Formel (II) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 450 bis 2200 g/mol besitzt,

wobei die Komponenten (a) und (b) in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,6/1,7 eingesetzt werden und das resultierende Reaktionsprodukt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 5000 g/mol und eine Säurezahl von kleiner 10 mg KOH/g besitzt,

- Reaktionsprodukte herstellbar durch Umsetzung von Dimerfettsäuren mit Dimerdiolen, wobei die Dimerfettsäuren und Dimerdiole in einem molaren Verhältnis von 0,7/2,3 bis 1,6/1,7 eingesetzt werden und das resultierende Reaktionsprodukt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 5000 g/mol und eine Säurezahl von kleiner 10 mg KOH/g besitzt.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Basislack (b.2.1) oder mindestens einer der Basislacke (b.2.2.x), bevorzugt alle der Basislacke (b.2.2.x) zudem mindestens ein hydroxyfunktionelles Polymer als Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyestern, Polyacrylaten und Mischpolymerisaten dieser Polymere enthält.

10

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Basislack (b.2.1) oder mindestens einer der Basislacke (b.2.2.x), bevorzugt alle der Basislacke (b.2.2.x) zudem ein Melaminharz als Vernetzungsmittel enthält.

15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Basislack (b.2.1) oder mindestens einer der Basislacke (b.2.2.x), bevorzugt alle Basislacke (b.2.2.x) mindestens ein Farb- und/oder Effektpigment enthält.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Basislack (b.2.1) oder mindestens einer der Basislacke (b.2.2.x) ein Metalleffektpigment, bevorzugt ein blättchenförmiges Aluminiumpigment, enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Basislack (b.2.1) oder mindestens einer der Basislacke (b.2.2.x), bevorzugt alle der Basislacke (b.2.2.x) Einkomponenten-Beschichtungsmittel sind.

25

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die gemeinsame Härtung (4) bei Temperaturen von 100 bis 250°C für eine Dauer von 5 bis 60 min durchgeführt wird.

30

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass (2.2) zwei Basislackschichten (B.2.2.a) und (B.2.2.z) hergestellt werden, wobei die hierzu eingesetzten wässrigen Basislacke (b.2.2.a) und (b.2.2.z) identisch sind und
5 Effektpigmente enthalten.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Basislack (b.2.2.a) durch elektrostatische Sprühapplikation und der Basislack (b.2.2.z) durch pneumatische Applikation aufgebracht wird.

10

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass (2.2) mindestens zwei Basislackschichten hergestellt werden, wobei die erste Basislackschicht (B.2.2.a) direkt auf der Elektrotauchlackschicht (E.1) Weißpigmente und Schwarzpigmente enthält und die weiteren Basislackschichten (B.2.2.x)
15 Effektpigmente enthalten.

16. Mehrschichtlackierung (M), die nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 hergestellt wurde.

20

25

30

Abbildungen

Abbildung 1:

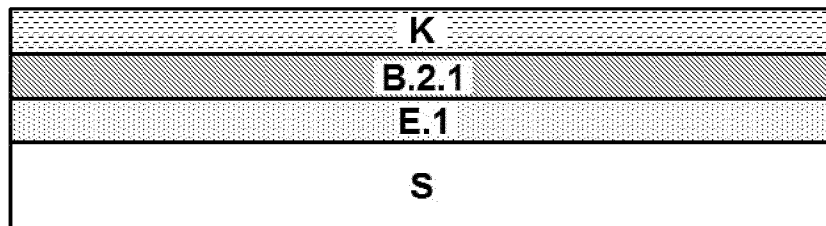


Abbildung 2:

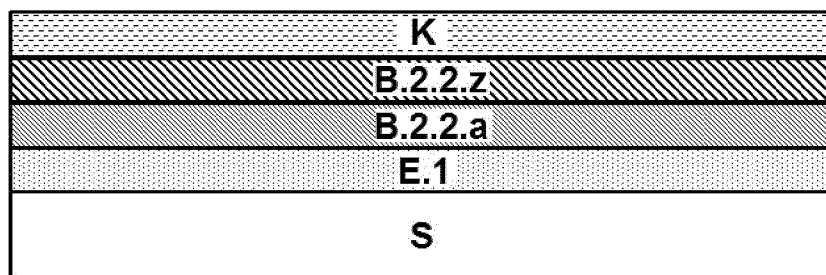
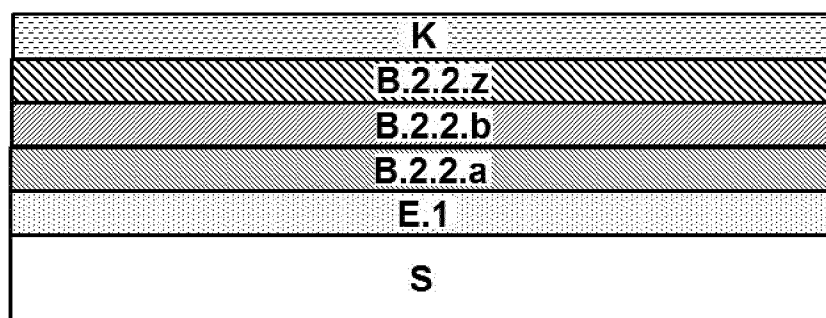


Abbildung 3:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/074898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B05D7/00
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)
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.
X	WO 90/01041 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 8 February 1990 (1990-02-08) examples 1,2 page 24, line 28 - page 25, line 26 claim 1	1-16
A	----- DE 40 09 858 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 2 October 1991 (1991-10-02) cited in the application column 16, line 37 - line 59 -----	1,16



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

11 February 2015

Date of mailing of the international search report

18/02/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Slembrouck, Igor

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/074898

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9001041	A1	08-02-1990	AT 111925 T 15-10-1994
		AU 626156 B2 23-07-1992	
		AU 4041989 A 19-02-1990	
		CA 1339966 C 21-07-1998	
		DE 3825278 A1 01-02-1990	
		EP 0355433 A2 28-02-1990	
		EP 0397806 A1 22-11-1990	
		ES 2064489 T3 01-02-1995	
		US 5370910 A 06-12-1994	
		US 5512322 A 30-04-1996	
		WO 9001041 A1 08-02-1990	
		ZA 8904823 A 27-06-1990	

DE 4009858	A1	02-10-1991	AT 152936 T 15-05-1997
		BR 9106277 A 13-04-1993	
		DE 4009858 A1 02-10-1991	
		DE 59108706 D1 19-06-1997	
		DK 0593454 T3 01-12-1997	
		EP 0593454 A1 27-04-1994	
		ES 2103805 T3 01-10-1997	
		JP H05501123 A 04-03-1993	
		JP H07110926 B2 29-11-1995	
		WO 9114514 A1 03-10-1991	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/074898

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B05D7/00

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B05D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 90/01041 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 8. Februar 1990 (1990-02-08) Beispiele 1,2 Seite 24, Zeile 28 - Seite 25, Zeile 26 Anspruch 1	1-16
A	DE 40 09 858 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 16, Zeile 37 - Zeile 59	1,16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Slembrouck, Igor

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/074898

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9001041	A1	08-02-1990	AT 111925 T 15-10-1994
		AU 626156 B2 23-07-1992	
		AU 4041989 A 19-02-1990	
		CA 1339966 C 21-07-1998	
		DE 3825278 A1 01-02-1990	
		EP 0355433 A2 28-02-1990	
		EP 0397806 A1 22-11-1990	
		ES 2064489 T3 01-02-1995	
		US 5370910 A 06-12-1994	
		US 5512322 A 30-04-1996	
		WO 9001041 A1 08-02-1990	
		ZA 8904823 A 27-06-1990	

DE 4009858	A1	02-10-1991	AT 152936 T 15-05-1997
		BR 9106277 A 13-04-1993	
		DE 4009858 A1 02-10-1991	
		DE 59108706 D1 19-06-1997	
		DK 0593454 T3 01-12-1997	
		EP 0593454 A1 27-04-1994	
		ES 2103805 T3 01-10-1997	
		JP H05501123 A 04-03-1993	
		JP H07110926 B2 29-11-1995	
		WO 9114514 A1 03-10-1991	
