

(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
3. Januar 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/000807 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 5/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06702

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juni 2002 (18.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 29 899.4 21. Juni 2001 (21.06.2001) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWARTE, Stephan** [DE/DE]; Kupfergraben 13, 48282 Emsdetten (DE). **VESPER, Willi** [DE/DE]; Neustadtstr. 17, 97353 Wiesentheid (DE). **WEGNER, Egon** [DE/DE]; Martinstr. 8, 97209 Veitshöchheim (DE). **ZIEGLER, Kerstin** [DE/DE]; Voeg-nitzer Str. 9, 97529 Moenchstockheim (DE).

(74) Anwalt: **FITZNER, Uwe**; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** AQUEOUS COATING SUBSTANCE THAT CAN BE CURED PHYSICALLY, THERMALLY OR THERMALLY AND BY USING ACTINIC RADIATION AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** PHYSIKALISCH, THERMISCH ODER THERMISCH UND MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARER WÄSSRIGER BESCHICHTUNGSSTOFF UND SEINE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a solvent-containing coating substance that can be cured physically, thermally or thermally and by using actinic radiation and use thereof. Said coating substance contains: A) at least one binding agent that can be cured physically, thermally or thermally and by using actinic radiation; B) at least one chromophore and/or effect-producing pigment; C) at least one colorless, transparent or opaque powder, which is essentially inert to the remaining constituents of the coating substance, which has an average particle size ranging from 1.0 to 10.0 μm and whose particles have a density ranging from 1.25 to 3.6 gcm^{-3} . The invention also relates to the use of this coating substance as a priming paint for producing chromophore and/or effect-producing multilayer paint finishes.

(57) **Zusammenfassung:** Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer, lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff, enthaltend A) mindestens ein physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbares Bindemittel, B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und C) mindestens ein farbloses, gegenüber den übrigen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs im wesentlichen inertes, transparentes oder opakes Pulver einer mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 10,0 μm , dessen Partikel eine Dichte von 1,25 bis 3,6 gcm^{-3} aufweisen; und seine Verwendung als Basislack zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen.



WO 03/000807 A2

Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer wäßriger Beschichtungsstoff und seine Verwendung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen lösemittelhaltigen Beschichtungsstoff und seine Verwendung zur Herstellung von ein- und mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen in der Automobilerst- und -reparatlackierung, der industrielle Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, der Kunststofflackierung
10 und der Möbellackierung.

Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare, lösemittelhaltige Beschichtungsstoffe sind seit langem bekannt. Diese bekannten lösemittelhaltigen Beschichtungsstoffe, insbesondere die
15 sogenannten Basislacke, und die hiermit hergestellten ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen weisen sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften auf.

Enthalten die aus den bekannten lösemittelhaltigen Beschichtungsstoffen
20 hergestellten ein- oder mehrschichtigen farb- und effektgebende Lackierungen Effektpigmente, insbesondere Metallic-Pigmente, kann es zur Bildung von sogenannten Wolken, d. h. von Hell-Dunkel-Schattierungen, kommen. Diese sind ein Hinweis auf Mängel der Dispergierung und/oder Orientierung der farb- und/oder effektgebenden
25 Pigmente, insbesondere der Effektpigmente, in der Lackierung. Wolkige Lackierungen werden aber gerade bei besonders hochwertigen Produkten, die großflächige Lackierungen aufweisen, wie beispielsweise Automobile, grundsätzlich nicht akzeptiert, weil solche Lackstörungen den Eindruck minderer Qualität des Gesamtprodukts (z. B. Automobil)
30 erwecken.

5 Wolken treten insbesondere bei farb- und effektgebenden Lackierungen mit hellen Metallic-Farbtönen auf. Die Wolkenbildung ist abhängig von der Schichtdicke und dem Nässegrad und tritt deshalb verstärkt in den Überlappungszonen der von den Zerstäubern erzeugten Lackstrahlen auf.

10 Außerdem treten bei der Reparaturlackierung unter Verwendung der bekannten lösemittelhaltigen Beschichtungsstoffe nicht akzeptable Unterschiede im Farbton zwischen der Originallackierung der Reparaturlackierung auf, wenn ein und derselbe Basislack verwendet wird. Diese unerwünschten Farbtonunterschiede entstehen vor allem deswegen, weil die Original-Basislackierung durch elektrostatisches Sprühen oder durch elektrostatisches Sprühen und pneumatisch appliziert wird, wogegen die Reparaturlackierung rein pneumatisch aufgetragen wird.

20 Aus dem amerikanischen Patent US 4,652,470 A ist ein Naß-in-naß-Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen bekannt, bei dem der lösemittelhaltige Basislack unlösliche Polymermikropartikel eines Durchmessers von 0,01 bis 40 µm aufweisen. Um ein „Einbrechen“ (strike-in) der Klarlackschicht in die Basislackschicht zu verhindern, müssen die Klarlacke obligatorisch anorganische Mikropartikel einer Teilchengröße von 1 bis 150 nm enthalten.

25

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 04 494.8 wird ein physikalisch oder thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtpbarer wäßriger Beschichtungsstoff beschrieben, der

- A) mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan als Bindemittel,
- 5 B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und
- C) mindestens ein farbloses, gegenüber den übrigen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs im wesentlichen inertes, transparentes oder opakes Pulver einer mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 10,0
- 10 μm , dessen Partikel eine Dichte von 0,8 bis 3,6 gcm^{-3} aufweisen,

enthält. Der wäßrige Beschichtungsstoff liefert Wasserbasislackierungen, die nur eine geringe Wolkenbildung aufweisen.

- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, lösemittelhaltigen Beschichtungsstoff bereitzustellen, der sehr gut als Basislack oder als Unidecklack zur Herstellung ein- und mehrschichtiger farb- und effektgebender Lackierungen geeignet ist, die eine deutlich
- 20 verringerte Wolkenbildung zeigen.

Die mit Hilfe der neuen, lösemittelhaltigen Beschichtungsstoffe hergestellten farb- und effektgebenden Lackierungen sollen eine verbesserte Farbtonstabilität bei einer Änderung der Schichtdicke

25 und/oder des Nässegrades haben. Außerdem sollen Originallackierungen und Reparaturlackierungen im Farbton übereinstimmen, wenn ein und derselbe lösemittelhaltige Basislack verwendet wird.

Demgemäß wurde der neue physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare, lösemittelhaltige Beschichtungsstoff gefunden, der

- 5 A) mindestens ein physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbares Bindemittel,
- B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und
- 10 C) mindestens ein farbloses, gegenüber den übrigen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs im wesentlichen inertes, transparentes oder opakes Pulver einer mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 10,0 μm , dessen Partikel eine Dichte von 1,25 bis 3,6 gcm^{-3} aufweisen;
- 15 enthält und der im folgenden als „erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff“ bezeichnet wird.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

20

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe des speziell ausgewählten erfindungsgemäß zu verwendenden Pulvers (C) gelöst werden konnte.

- 25 Denn eher stand es zu erwarten, daß die Verwendung von Pulvern (C), deren mittleren Teilchengröße in der Größenordnung der Trockenschichtdicke der aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hergestellten Basislacke oder Unidecklacke liegt, schwerwiegende Nachteile, insbesondere hinsichtlich der Qualität des
- 30 optischen Gesamteindrucks sowie der Stärke der

Zwischenschichthaftung, mit sich bringen würde. Außerdem war es überraschend, daß kein oder nur ein sehr geringer, akzeptabler Farbtonunterschied auftrat, wenn eine aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff hergestellten Basislackierung mit ein und demselben
5 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff reparaturlackiert wurde.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann physikalisch härtend sein.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „physikalische Härtung“ die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch Verfilmung durch Lösemittelabgabe aus dem Beschichtungsstoff, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle der Bindemittel (zu dem
15 Begriff vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Bindemittel«, Seiten 73 und 74) erfolgt. Oder aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 und 275). Üblicherweise
20 sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Luftsauerstoff, Hitze oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann thermisch härtbar sein.
25 Hierbei kann er selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „selbstvernetzend“ die Eigenschaft eines Bindemittels mit sich selbst Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, daß in den
30 Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven

funktionellen Gruppen enthalten sind, die für eine Vernetzung notwendig sind, oder aber das Bindemittel enthält reaktive funktionelle Gruppen, die "mit sich selbst" reagieren können. Als fremdvernetzend werden dagegen solche Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen bezeichnet, 5 worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend wird hierzu auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

10

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sein. Werden die thermische und die Härtung mit aktinischer Strahlung bei einem Beschichtungsstoff gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“ und „Dual- 15 Cure-Beschichtungsstoff“.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und 20 Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, zu verstehen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann ein Einkomponenten(1K)-System sein.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Einkomponenten(1K)-System ein thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtender Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem das Bindemittel und das Vernetzungsmittel nebeneinander, d.h. in einer Komponente, vorliegen. Voraussetzung hierfür ist, daß die beiden

Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung miteinander vernetzen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren ein
5 Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-System sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter ein Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem insbesondere das Bindemittel und das Vernetzungsmittel getrennt voneinander in mindestens zwei
10 Komponenten vorliegen, die erst kurz vor der Applikation zusammengegeben werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn Bindemittel und Vernetzungsmittel bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren. Beschichtungsstoffe dieser Art werden vor allem zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate, insbesondere in der
15 Autoreparaturlackierung, angewandt.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist lösemittelhaltig. Dies bedeutet, daß seine Bestandteile in mindestens einem organischen Lösemittel gelöst und/oder dispergiert vorliegen.

20

Der wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist das Pulver (C). Hierbei handelt es sich um ein einheitlich zusammengesetztes Pulver (C), d. h., daß seine Partikel stofflich dieselbe Zusammensetzung haben. Oder aber es handelt sich um ein Gemisch aus
25 mindestens zwei Pulvern (C). Welcher Variante der Vorzug geben wird, richtet sich nach den Erfordernissen, die im Einzelfall an den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff gestellt werden. In den allermeisten Fällen reicht die Anwendung eines Pulvers (C) aus, um die erfindungsgemäßen Vorteile zu erzielen.

30

Das erfindungsgemäß zu verwendende Pulver (C) ist farblos. Dies bedeutet, daß es keinen Buntton und keine Buntheit, sondern nur Helligkeit aufweist. Somit ist es weiß oder weist einen Grauton auf. Vorzugsweise ist es aber weiß. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998
5 »Unbuntpunkt«, Seite 590, verwiesen.

Das Pulver (C) ist transparent im Sinne von lasierend oder opak im Sinne von deckend. Vorzugsweise werden transparente Pulver (C) angewandt.

10

Das Pulver (C) ist im wesentlichen inert. D. h., daß es innerhalb des für die Herstellung, die Lagerung und die Verarbeitung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs üblicherweise vorgesehenen Zeitraums in den in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff
15 vorhandenen organischen Lösemitteln nur schwer löslich oder unlöslich ist, keine wesentlichen Bestandteile des Beschichtungsstoffs absorbiert oder ausflockt, keine chemischen Reaktionen oder nur sehr langsam ablaufende chemische Reaktionen mit wesentlichen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs eingeht, keine chemischen Reaktionen zwischen den
20 wesentlichen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs katalysiert und durch Hitze und/oder aktinisches Licht in seinen Eigenschaften nicht oder nur sehr langsam verändert wird.

Das Pulver (C) weist eine mittlere Teilchengröße von 1,0 bis 10,0,
25 vorzugsweise 3,0 bis 7,5 und insbesondere 4,0 bis 7,0 µm auf.

Vorteilhafte Pulver (C) haben eine vergleichsweise enge Korngrößenverteilung. D. h., daß sowohl der Anteil an Feinstkorn als auch an Grobkorn vergleichsweise gering ist. Besonders vorteilhafte Pulver (C)

haben hierbei eine maximale Teilchengröße unterhalb 12, vorzugsweise unterhalb 11 und insbesondere unterhalb 10 μm .

Die Partikel des erfindungsgemäß zu verwendenden Pulvers (C) haben
5 eine Dichte von 1,25 bis 3,6, vorzugsweise 1,3 bis 3,4, bevorzugt 1,35 bis 3,2 und insbesondere 1,4 bis 3,0 gcm^{-3} .

In Einzelfällen können auch Partikel mit einer höheren Dichte verwendet werden, indes besteht dann die Gefahr, daß sich die Partikel bei länger
10 Lagerung vergleichsweise schnell absetzen.

Die Partikel der erfindungsgemäß zu verwendenden Pulver (C) können von beliebiger Form sein. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn sie sphärische Form haben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter
15 sphärischer Form eine im wesentlichen kugelige Form zu verstehen. Beispiele kugeliger Formen sind Kugeln, eiförmige Partikel, Dodekaeder oder Ikosaeder, die auch gewisse Unregelmäßigkeiten aufweisen können.

Beispiele geeigneter Stoffe, aus denen die Partikel bzw. die Pulver (C)
20 bestehen können, sind vernetzte oder unvernetzte metallorganische Polymere, anorganische Mineralien, Salze oder Keramikmaterialien oder organisch modifizierte Keramikmaterialien oder Gemische dieser Stoffe. Von diesen sind die anorganischen Mineralien von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet. Hierbei kann es sich um natürliche und
25 synthetische Mineralien handeln.

Beispiele für die gut geeigneten Mineralien sind Siliziumdioxid, Aluminiumsilikate, Calciumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumaluminiumsilikate, Magnesiumaluminiumsilikate,
30 Calciummagnesiumsilikate, Calciummagnesiumaluminiumsilikate,

Berylliumaluminiumsilikate, Aluminiumphosphat oder Calciumphosphat oder Gemische hiervon. Von diesen ist Siliziumdioxid besonders vorteilhaft und wird deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet.

5

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Pulver (C) weist keine methodischen Besonderheiten auf sondern erfolgt mit Hilfe von Methoden, wie sie auf dem Gebiet der metallorganischen oder anorganischen Chemie üblich und bekannt sind. So können metallorganische Polymerpartikel beispielsweise durch Zerkleinern, beispielsweise durch Vermahlen oder Versprühen von Schmelzen oder Lösungen, bereits hergestellter metallorganischer Polymere hergestellt werden. Die anorganischen Partikel können beispielsweise durch Fällungsprozesse und/oder Zerkleinern erzeugt werden. Bei keramischen Materialien wird üblicherweise zunächst ein Grünling, der bereits die gewünschte Pulverform haben kann, hergestellt und anschließend gebrannt.

Gegebenenfalls werden die Oberflächen der Partikel einer Nachbehandlung, beispielsweise einer Hydrophilierung oder einer Hydrophobierung, unterzogen. Die Nachbehandlung darf aber nicht die Inertheit der Partikel aufheben.

Die Pulver (C) können als solche in die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eingearbeitet werden, sofern sie sich hierbei leicht verteilen und nicht agglomerieren. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Pulver (C) als Pulverpasten eingearbeitet werden. Weitere Vorteile resultieren, wenn als Pastenharze oder Reibharze Bindemittel verwendet werden, die im erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff enthalten sind.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den Pulvern (C) kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach der Intensität der Hell-Dunkel-Schattierungen, die es zu vermeiden gilt, und nach dem vorgegebenen Farbton der farb- und effektgebenden Beschichtung, die aus dem betreffenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff hergestellt wird. Vorzugsweise werden 0,05 bis 7,0, bevorzugt 0,075 bis 5,0 und insbesondere 0,1 bis 3,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, angewandt.

10

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein Bindemittel (A).

Beispiele für geeignete Bindemittel (A) sind statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, sowie Seiten 73 und 74, „Bindemittel“, verwiesen.

Beispiele geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate oder partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

Beispiele geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane,

Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane oder Polyester-Polyether-Polyurethane, insbesondere Polyester.

5

Von diesen Bindemitteln (A) weisen die (Meth)Acrylat(co)polymerisate und die Polyester, insbesondere die Polyester, besondere Vorteile auf und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

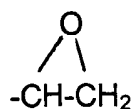
- 10 Die selbstvernetzenden Bindemittel (A) der thermisch härtbaren und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit Gruppen ihrer Art oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen Vernetzungsreaktionen eingehen können. Die
- 15 fremdvernetzenden Bindemittel (A) enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, die in Vernetzungsmitteln (E) vorliegen, Vernetzungsreaktionen eingehen können. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind in der folgenden
- 20 Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R' und R'' stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder
- 25 heteroaliphatischen Ring verknüpft.

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen

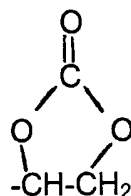
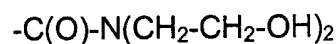
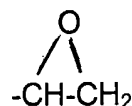
30 Bindemittel und Vernetzungsmittel

oder
Vernetzungsmittel und Bindemittel

	-SH	-C(O)-OH
5	-NH ₂	-C(O)-O-C(O)-
	-OH	-NCO
10	-O-(CO)-NH-(CO)-NH ₂	-NH-C(O)-OR
	-O-(CO)-NH ₂	-CH ₂ -OH
	>NH	-CH ₂ -O-R
15		-NH-CH ₂ -O-R
		-NH-CH ₂ -OH
20		-N(-CH ₂ -O-R) ₂
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) ₂
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)
25		-NH-C(O)-NR'R''
		> Si(OR) ₂



5

10 $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 

15

Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Herstellung, der Lagerung und der Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine unerwünschten Reaktionen, insbesondere keine vorzeitige Vernetzung, eingehen und/oder gegebenenfalls die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.

Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen zu verwendenden Beschichtungsstoffen Vernetzungstemperaturen von 60 bis 180°C angewandt. Es werden daher vorzugsweise Thio-, Hydroxyl-, N-Methylolamino- N-Alkoxymethylamino-, Imino-, Carbamat-, Allophanat- und/oder Carboxylgruppen, bevorzugt Hydroxyl- oder Carboxylgruppen, einerseits und vorzugsweise Vernetzungsmittel mit Anhydrid-, Carboxyl-,

Epoxy-, blockierten Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Carbonat-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, bevorzugt Epoxy-, beta-Hydroxyalkylamid-, blockierte und unblockierte Isocyanat-, Urethan- oder
5 Alkoxymethylaminogruppen, andererseits angewandt.

Im Falle selbstvernetzender erfindungsgemäßer Beschichtungsstoffe enthalten die Bindemittel insbesondere Methylol-, Methylolether- und/oder N-Alkoxymethylaminogruppen.

10

Komplementäre reaktive funktionelle Gruppen, die für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen besonders gut geeignet sind, sind Hydroxylgruppen einerseits und blockierte und unblockierte Isocyanat-, Urethan- oder Alkoxymethylaminogruppen andererseits.

15

Die Funktionalität der Bindemittel (A) bezüglich der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen will, und/oder nach der Funktionalität der jeweils angewandten
20 Vernetzungsmittel (E). Beispielsweise liegt im Falle hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel (A) liegt die OH-Zahl vorzugsweise bei 15 bis 300, bevorzugt 20 bis 250, besonders bevorzugt 25 bis 200, ganz besonders bevorzugt 30 bis 150 und insbesondere 35 bis 120 mg KOH/g.

25

Die vorstehend beschriebenen komplementären funktionellen Gruppen können nach den üblichen und bekannten Methoden der Polymerchemie in die Bindemittel (A) eingebaut werden. Dies kann beispielsweise durch den Einbau von Monomeren, die die entsprechenden reaktiven

funktionellen Gruppen tragen, und/oder mit Hilfe polymeranaloger Reaktionen geschehen.

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere mit reaktiven funktionellen Gruppen sind

a1) Monomere, welche mindestens eine Hydroxyl-, Amino-, Alkoxymethylamino-, Carbamat-, Allophanat- oder Iminogruppe pro Molekül tragen, wie

10

- Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B.

15

20

25

- epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern;
- olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;
- 5
- Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether;
- Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird;
- 10
- 15
- Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat;
- 20
- N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat oder -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat oder -methacrylat;
- 25
- (Meth)Acrylsäureamide, wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid;
- 30

- Acryloyloxy- oder Methacryloyloxyethyl-, propyl- oder butylcarbamat oder -allophanat; weitere Beispiele geeigneter Monomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US-A-3,479,328, US-A-3,674,838, US-A-4,126,747, US-A-4,279,833 oder US-A-4,340,497 beschrieben;
 - a2) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe pro Molekül tragen, wie
 - Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure;
 - olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester;
 - Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester; oder
 - Vinylbenzoesäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere) oder Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere).
 - a3) Epoxidgruppen enthaltende Monomere, wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.

Höherfunktionelle Monomere der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht
5 zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate (A), insbesondere der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A), führen, es sei denn, man will gezielt vernetzte polymere Mikroteilchen herstellen.

Beispiele geeigneter Monomereinheiten zur Einführung reaktiver
10 funktioneller Gruppen in Polyester (A) sind 2,2-Dimethylolethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe nach dem Einbau wieder hydrolysiert wird; oder Verbindungen, die zwei Hydroxylgruppen oder zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen sowie mindestens eine Säuregruppe,
15 insbesondere mindestens eine Carboxylgruppe und/oder mindestens eine Sulfonsäuregruppe, enthalten, wie Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoesäure, 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure, alpha,omega-Diaminovaeriansäure, 3,4-Diaminobenzoesäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure oder 2,4-Diamino-
20 diphenylethersulfonsäure.

Ein Beispiel zur Einführung reaktiver funktioneller Gruppen über polymeranaloge Reaktionen ist die Umsetzung Hydroxylgruppen
25 enthaltender Harze mit Phosgen, wodurch Chlorformiatgruppen enthaltende Harze resultieren, und die polymeranaloge Umsetzung der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harze mit Ammoniak und/oder primären und/oder sekundären Aminen zu Carbamatgruppen enthaltenden Harzen. Weitere Beispiele geeigneter Methoden dieser Art

sind aus den Patentschriften US 4,758,632 A 1, US 4,301,257 A 1 oder US 2,979,514 A 1 bekannt.

- Die Bindemittel (A) der erfindungsgemäßen Dual-Cure-
- 5 Beschichtungsstoffe enthalten desweiteren im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, Gruppe(n) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung(en) pro Molekül.
- 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen
- 15 Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor-oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft
- 20 und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

- Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe eine
- 25 Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der hier in Rede stehenden Gruppe vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von

besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden.

Das Dual-Cure-Bindemittel (A) enthält im statistischen Mittel mindestens
5 eine der vorstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen. Dies bedeutet, daß die Funktionalität des Bindemittels (A) in dieser Hinsicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich zwei, drei, vier, fünf oder mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich 2,1 bis 10,5 oder mehr ist. Welche Funktionalität man wählt, richtet sich nach den
10 Erfordernissen, die an den jeweiligen erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoff gestellt werden.

Werden im statistischen Mittel mehr als eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe pro Molekül angewandt, sind die Gruppen strukturell
15 voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen verwendet
20 werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.

Beispiele geeigneter Gruppen sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-,
25 Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen.

Vorzugsweise sind die Gruppen über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über Estergruppen, an die jeweiligen Grundstrukturen der Bindemittel (A) gebunden. Üblicherweise geschieht dies durch übliche und bekannte
5 polymeranaloge Reaktionen wie etwa die Reaktion von seitenständigen Glycidylgruppen mit den vorstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomeren, die eine Säuregruppe enthalten, von seitenständigen Hydroxylgruppen mit den Halogeniden dieser Monomeren, von Hydroxylgruppen mit Doppelbindungen enthaltenden
10 Isocyanaten wie Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC) oder von Isocyanatgruppen mit den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Monomeren.

15 Es können in den erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffen indes auch Gemische aus rein thermisch härtbaren und rein mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemitteln (A) angewandt werden.

Die stoffliche Zusammensetzung der Bindemittel (A) weist im Grunde
20 keine Besonderheiten auf, sondern es kommen

- all die in den US-Patentschrift US 4,268,542 A 1 oder US 5,379,947 A 1 und den Patentanmeldungen DE 27 10 421 A 1, DE 195 40 977 A 1, DE 195 18 392 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 196 13 547 A 1,
25 DE 196 18 657 A 1, DE 196 52 813 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 198 14 471 A 1, DE 198 41 842 A 1 DE 198 41 408 A 1, DE 199 08 018 A 1 oder DE 199 08 013 A 1 oder der europäischen Patentschrift EP 0 652 264 A 1 beschriebenen, für die Verwendung in thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren
30 Pulverklarlack-Slurries vorgesehenen Bindemittel,

- all die in der deutschen Patentanmeldung DE 42 04 518 A 1 beschriebenen, wie die Verwendung in thermisch härtbaren Klarlacken vorgesehenen Bindemittel,
5
- all die in den Patentanmeldungen DE 198 18 735 A 1, DE 198 35 296 A 1, DE 197 36 083 A 1 oder DE 198 41 842 A 1 beschriebenen, für die Verwendung in Dual-Cure-Klarlacken vorgesehenen Bindemittel oder
10
- all die in der deutschen Patentanmeldung DE 42 22 194 A 1, der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990, oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG „Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen“, Januar,
15 2000 beschriebenen, für die Verwendung in thermisch härtbaren Pulverklarlacken vorgesehenen Bindemittel in Betracht.

Als zusätzliche Bindemittel für die erfindungsgemäßen Dual-Cure-
20 Beschichtungsstoffe kommen die in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1, EP 0 636 669 A 1, EP 0 410 242 A 1, EP 0 783 534 A 1, EP 0 650 978 A 1, EP 0 650 979 A 1, EP 0 650 985 A 1, EP 0 540 884 A 1, EP 0 568 967 A 1, EP 0 054 505 A 1 oder EP 0 002 866 A 1, den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A 1, DE 42
25 03 278 A 1, DE 33 16 593 A 1, DE 38 36 370 A 1, DE 24 36 186 A 1 oder DE 20 03 579 B 1, den internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder WO 99/14254 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,824,373 A 1, US 4,675,234 A 1, US 4,634,602 A 1, 4,424,252 A 1, US 4,208,313 A 1, US 4,163,810 A 1, US 4,129,488 A1, US 4,064,161 A 1

oder US 3,974,303 A 1 beschriebenen, zur Verwendung in UV-härtbaren Klarlacken und Pulverklarlacken vorgesehenen Bindemittel in Betracht.

Auch die Herstellung der Bindemittel (A) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Methoden der Polymerenchemie, wie sie beispielsweise in den vorstehend aufgeführten Patentschriften im Detail beschrieben werden.

Weitere Beispiele geeigneter Herstellverfahren für (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) werden in den europäischen Patentanmeldungen oder EP 0 767 185 A 1, den deutschen Patenten DE 22 14 650 B 1 oder DE 27 49 576 B 1 und den amerikanischen Patentschriften US 4,091,048 A 1, US 3,781,379 A 1, US 5,480,493 A 1, US 5,475,073 A 1 oder US 5,534,598 A 1 oder in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben. Als Reaktoren für die Copolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der Patentschriften und den Patentanmeldungen DE 1 071 241 B 1, EP 0 498 583 A 1 oder DE 198 28 742 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

Die Herstellung von Polyestern (A) wird beispielsweise in dem Standardwerk Ullmanns Encyklopädie der technische Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, in den Büchern: „Résines Alkydes-Polyesters“ von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, „Alkyd Resins“ von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961, sowie „Alkyd

Resin Technology“ von T. C. Patton, Interscience Publishers, 1962, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 42 04 518 A 1 beschrieben.

Der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemitteln (A) an
5 den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen kann ebenfalls
außerordentlich breit variieren und richtet sich in erster Linie nach dem
Verwendungszweck der Beschichtungsstoffe. Sofern die
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe thermisch oder thermisch und
mit aktinischer Strahlung härtbar sind, richtet sich der Gehalt
10 insbesondere nach der Funktionalität der Bindemittel (A) bezüglich der
Vernetzungsreaktion mit dem Vernetzungsmittel (E). Bevorzugt werden 10
bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 70 und insbesondere 20 bis 60 Gew.-
%, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen
Beschichtungsstoffs, verwendet.

15

Der dritte wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen
Beschichtungsstoffs ist mindestens ein farb- und/oder effektgebendes,
insbesondere ein effektgebendes, Pigment (B).

20 Beispiele geeigneter Effektpigmente sind Metallplättchenpigmente wie
handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte
Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie
nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw.
Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von
25 Eisenoxid, das einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweist oder
flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon
Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176,
»Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-
Pigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und
30 Patente DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39

30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0 283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.

- 5 Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente wie Titandioxid, Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau,
10 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.

15

- Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente,
20 Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

- Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg
25 Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite 567 »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52,

»Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-Pigmente«, verwiesen.

Die Pigmente (B) können als solche in den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff eingearbeitet werden, sofern sie sich hierbei leicht verteilen und nicht agglomerieren und/oder ihre für die optischen Effekte verantwortliche Form nicht geschädigt oder zerstört wird. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Pigmente (B) als Pigmentpasten eingearbeitet werden. Weitere Vorteile resultieren, wenn
10 als Pastenharze oder Reibharze Bindemittel (A) verwendet werden, die im erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff enthalten sind (vgl. auch Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Pigmentpräparationen », Seite 452).

15 Der Anteil der Pigmente (B) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann außerordentlich breit variieren und richtet sich vor allem nach der Deckkraft der Pigmente, dem gewünschten Farbton und dem gewünschten optischen Effekt. Vorzugsweise sind die Pigmente (B) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von 0,1
20 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 45, besonders bevorzugt 0,5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 35 und insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogenen auf den Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten.

25 Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe fluoreszierende, elektrisch leitfähige und/oder magnetisch abschirmende Pigmente, Metallpulver, organische, transparente oder opake Füllstoffe und/oder Nanopartikel (D) enthalten.

Beispiele für fluoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind
5 Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente.

Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

10 Beispiele für geeignete Metallpulver sind Pulver aus Metallen und Metallegierungen, wie Aluminium, Zink, Kupfer, Bronze oder Messing.

Beispiele organische Füllstoffe sind Kunststoffpulver, insbesondere aus Poylamid oder Polyacrlynitril.

15

Geeignete Nanopartikel werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydrophilen und hydrophoben, insbesondere hydrophilen, Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid und der Polysäuren und Heteropolysäuren von
20 Übergangsmetallen, vorzugsweise von Molybdän und Wolfram, mit einer Primärartikelgröße < 50 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm, insbesondere 10 bis 30 nm. Vorzugsweise haben die hydrophilen Nanopartikel keinen Mattierungseffekt. Besonders bevorzugt werden Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid verwendet.

25

Ganz besonders bevorzugt werden hydrophile pyrogene Siliziumdioxide verwendet, deren Agglomerate und Aggregate eine kettenförmige Struktur haben und die durch die Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme herstellbar sind. Diese werden beispielweise von
30 der Firma Degussa unter der Marke Aerosil ® vertrieben. Ganz besonders

bevorzugt werden auch gefällte Wassergläser, wie Nanohektorite, die beispielsweise von der Firma Südchemie unter der Marke Optigel ® oder von der Firma Laporte unter der Marke Laponite ® vertrieben werden, verwendet.

5

Weitere geeignete Nanopartikel werden in dem amerikanischen Patent US 4,652,470 A, Spalte 7, Zeile 49, bis Spalte 13, Zeile 36, beschrieben.

Die fremdvernetzenden thermisch härtbaren und thermisch und mit
10 aktinischer Strahlung härtbaren erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen
enthalten mindestens ein Vernetzungsmittel (E), das mindestens eine der
vorstehend beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen
Gruppen enthält.

15 Geeignete Vernetzungsmittel (E) sind aus der deutschen
Patentanmeldung DE 199 24 171 A 1, Seite 7, Seite 38, bis Seite 8, Zeile
47, bekannt.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält außerdem mindestens
20 ein organisches Lösemittel (F). Dabei kann es sich um niedrig- und
hochsiedende ("lange") organische Lösemittel (F) handeln. Vorzugsweise
sind die organischen Lösemittel (F) inert, d. h., daß sie mit den übrigen
Bestandteilen des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs keine
Reaktionen eingehen, es sei denn, es handelt sich um die nachstehend
25 aufgeführten thermisch oder mit aktinischer Strahlung härtbaren
Reaktivverdünner (G). Vorzugsweise werden die organischen Lösemittel
aus den in D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and
Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim,
New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373,
30 beschriebenen Lösemitteln ausgewählt.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren mindestens einen lacktypischen Zusatzstoff (G) enthalten.

- 5 Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (G) sind molekulardispers lösliche Farbstoffe; Lichtschutzmittel, wie UV-Absorber und reversible Radikalfänger (HALS); Antioxidantien; Entlüftungsmittel; Netzmittel; Emulgatoren; Slipadditive; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die thermische Vernetzung; thermolabile radikalische Initiatoren; 10 Photoinitiatoren und –coinitiatoren; thermisch härtbare Reaktivverdünner; mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner; mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel; Haftvermittler; Verlaufmittel; filmbildende Hilfsmittel; Rheologiehilfsmittel (Verdicker und/oder Sag Control Agents); Flammschutzmittel; Korrosionsinhibitoren; Rieselhilfen; Wachse; Sikkative; 15 Biozide und/oder Mattierungsmittel; wie sie beispielsweise in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 14, Seite 26, bis Spalte 15, Zeile 46, im Detail beschrieben werden. Ergänzend wird noch auf die DE 199 04 317 A 1 und DE 198 55 125 A 1 20 verwiesen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Basislack, ist hervorragend für die Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf grundierten 25 und ungrundierten Substraten nach dem Naß-in-naß-Verfahren geeignet. Des weiteren ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Unidecklack, hervorragend für die Herstellung von einschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen geeignet.

Ansonsten kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch noch als Klebstoff oder Dichtungsmasse oder als Ausgangsprodukt für die Herstellung freitragender Lackfilme verwendet werden.

- 5 Besondere Vorteile entfaltet der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff in seiner Verwendung als Basislack im Rahmen des Naß-in-naß-Verfahrens bei dem der Basislack auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert und abgelüftet und/oder getrocknet, indes nicht gehärtet wird, wonach man auf die Basislackschicht einen Klarlack appliziert und die
10 resultierende Klarlackschicht gemeinsam mit der Wasserbasislackschicht thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) härtet.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Schichten unter der Anwendung von
15 Hitze oder der kombinierten Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung (Dual Cure) nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde
20 dieser Materialien.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als
25 auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht. Üblicherweise wird, insbesondere in der Automobillackierung, hierauf noch eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung aufgetragen, die als Bestandteil der Grundierung angesehen werden kann.

30

Es können auch grundierte oder ungrundierte Kunststoffteile aus z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert, geklebt oder abgedichtet werden. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Demnach sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe hervorragend für die Beschichtung von Kraftfahrzeugkarosserien, Teilen von Kraftfahrzeugkarosserien, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie für das Lackieren im Rahmen der industriellen Lackierung beispielsweise von Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben, Felgen oder Radkappen, von Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen, wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen, und von weißer Ware, wie Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, geeignet.

Im Rahmen der Kraftfahrzeuglackierung sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hervorragend für die Herstellung von Originallackierungen (OEM) und Reparaturlackierungen geeignet.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu

beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

- 5 Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß
10 geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Basislacks und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Basislack nur sehr kurz in der oder kurz vor
15 der Spritzdüse erhitzt wird.

Besonders vorteilhaft ist es, den erfindungsgemäßen Basislack in einem ersten Auftrag durch ESTA und einem zweiten Auftrag pneumatisch zu applizieren.

20

- Enthalten die erfindungsgemäßen Basislacke Bestandteile, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, wird die Applikation vorzugsweise unter Ausschluß von Licht durchgeführt. Selbstverständlich können diese Applikationsmethoden im Rahmen des erfindungsgemäßen Naß-in-naß-
25 Verfahrens auch für die Applikation der Klarlackschicht verwendet werden.

- Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere
30 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf

und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5g/kg Luft, unterstützt
5 und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Die physikalische Härtung findet bereits bei während der Ruhezeit statt
10 und kann durch die Anwendung von Hitze beschleunigt werden, wobei die nachstehend bei der thermischen Härtung angewandten Methoden angewandt werden können.

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf,
15 sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 60 bis 100 °C und insbesondere 80 bis 100 °C
20 während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 45 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C,
25 vorzugsweise 160 °C und insbesondere 155 °C nicht zu überschreiten.

Auch die Härtung mit aktinischer Strahlung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Bestrahlen mit UV-Lampen und/oder Elektronenstrahlquellen
30 vorzugsweise unter Inertgas, wie es beispielsweise in der deutschen

Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, beschrieben wird.

Bei der gemeinsamen Härtung der erfindungsgemäßen Dual Cure-Basislackschichten mit den Klarlackschichten können die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden.

10 In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist, aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

15 Ergänzend wird auf die deutsche Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeilen 31, bis Spalte 11, Zeile 33, verwiesen.

Hierbei zeigt sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Basislacks, daß sämtliche üblichen und bekannten Klarlacke im Rahmen

20 des Naß-in-naß-Verfahrens mit der erfindungsgemäßen Basislackschicht kombiniert werden können.

An sich bekannte Klarlacke sind Ein- oder Mehrkomponentenklarlacke, Pulverklarlacke, Pulverslurryklarlacke, UV-härtbare Klarlacke oder Sealer,

25 wie sie aus den Patentanmeldungen, Patentschriften und Veröffentlichungen DE 42 04 518 A 1, EP 0 594 068 A 1, EP 0 594 071 A 1, EP 0 594 142 A 1, EP 0 604 992 A 1, EP 0 596 460 A 1, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, WO 94/22969 oder WO 92/22615, US 5,474,811 A 1, US 5,356,669 A 1 oder US 5,605,965 A 1, DE 42 22 194 A

30 1, der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG,

„Pulverlacke“, 1990, der Firmenschrift von BASF Coatings AG
„Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen“, Januar 2000, US
4,268,542 A 1, DE 195 40 977 A 1, DE 195 18 392 A 1, DE 196 17 086 A
1, DE-A-196 13 547, DE 196 52 813 A 1, DE-A-198 14 471 A 1, EP 0 928
5 800 A 1, EP 0 636 669 A 1, EP 0 410 242 A 1, EP 0 783 534 A 1, EP 0
650 978 A 1, EP 0 650 979 A 1, EP 0 650 985 A 1, EP 0 540 884 A 1, EP
0 568 967 A 1, EP 0 054 505 A 1, EP 0 002 866 A 1, DE 197 09 467 A 1,
DE 42 03 278 A 1, DE 33 16 593 A 1, DE 38 36 370 A 1, DE 24 36 186 A
1, DE 20 03 579 B 1, WO 97/46549, WO 99/14254, US 5,824,373 A 1, US
10 4,675,234 A 1, US 4,634,602 A 1, US 4,424,252 A 1, US 4,208,313 A 1,
US 4,163,810 A 1, US 4,129,488 A1, US 4,064,161 A 1, US 3,974,303 A
1, EP 0 844 286 A 1, DE 43 03 570 A 1, DE 34 07 087 A 1, DE 40 11
045 A 1, DE 40 25 215 A 1, DE 38 28 098 A 1, DE 40 20 316 A 1 oder DE
41 22 743 A 1 bekannt sind.

15

Innerhalb der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung kann die Dicke
der einzelnen Schichten breit variieren. Erfindungsgemäß ist es indes von
Vorteil, wenn die Basislackschicht eine Dicke von 5 bis 25 μm ,
insbesondere 7 bis 20 μm , und die Klarlackschicht eine Dicke von 15 bis
20 120 μm , vorzugsweise 30 bis 80 μm und insbesondere 40 bis 70 μm
aufweist.

Die erfindungsgemäßen Ein- und Mehrschichtlackierungen weisen
hervorragende optische, mechanische und chemische Eigenschaften auf.
25 So sind sie frei von jeglichen Oberflächenstörungen wie Schrumpf
(wrinkling). Sie weisen außerdem eine besonders hohe Deckkraft und
hervorragende optische Effekte, insbesondere wolkenfreie Metallic-
Effekte, auf.

Außerdem treten bei der Reparaturlackierung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine oder nur sehr geringe, akzeptable Unterschiede im Farbton zwischen der Originallackierungen der Reparaturlackierung auf, wenn ein und derselbe erfindungsgemäße
5 Basislack verwendet wird.

Beispiele und Vergleichsversuche

Herstellbeispiel 1

10

Die Herstellung einer erfindungsgemäß zu verwendenden Siliziumdioxidpaste

75 Gewichtsteile eines handelsüblichen, für Basislacke geeigneten
15 verzweigten Polyesterharzes eines Festkörpergehalts von 60 Gew.-% (Lösemittel: Solventnaphtha® / Butylacetat 1 : 1) und einer OH-Zahl von 80 mg KOH/g, 10 Gewichtsteile eines Siliziumdioxidpulvers einer mittleren Teilchengröße von 5,8 µm und einer Dichte von 2,5 g/cm³ und 15 Gewichtsteile Butylglykolacetat wurden miteinander vermischt und
20 homogenisiert.

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung der Lösung eines filmbildende Hilfsmittels

25

15 Gewichtsteile eines Celluloseesters der Firma Eastman mit einem Acetylgehalt von 16 Gew.-% und einem Butyratgehalt von 33 – 38,9 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseester, wurden in 75 Gewichtsteilen eines Gemischs aus Butylacetat und Isotridecylalkohol im Gewichtsverhältnis
30 von 23 : 1 gelöst.

Herstellbeispiel 3

Die Herstellung einer Paste eines Aluminiumeffektpigments

5

Die Paste wurde aus 33 Gewichtsteilen eines Aluminiumeffektpigments, 33 Gewichtsteilen einer Mischung aus, bezogen auf die Mischung, 37,5 Gew.-% einer 6prozentigen Dispersion eines modifizierten Polyethylenwachses in Butylacetat/Solventnaphtha ®, 12,5 Gew.-%
10 Butylacetat und 50 Gew.-% der Lösung des filmbildenden Hilfsmittels gemäß Herstellbeispiel 2, und 33 Gewichtsteilen Butylacetat hergestellt.

Beispiel 1

15 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Basislacks

Der erfindungsgemäße Basislack wurde durch Vermischen der folgenden Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge und Homogenisieren der resultierenden Mischungen hergestellt:

20

- 225 Gewichtsteile eines 6prozentigen Dispersion eines modifizierten Polyethylenwachses in Butylacetat/Solventnaphtha ®,
- 183 Gewichtsteile des filmbildenden Hilfsmittels des
25 Herstellbeispiels 2,
- 126 Gewichtsteile eines handelsüblichen, für Basislacke geeigneten verzweigten Polyesterharzes eines Festkörpergehalts von 60 Gew.-% (Lösemittel: Solventnaphtha® / Butylacetat 1 : 1) und einer OH-Zahl von 80 mg KOH/g,
30

- 63 Gewichtsteile eines strukturviskosen Polyesters (Setal ® 90173 der Firma Akzo),
- 5 - 126 Gewichtsteile eine Lösung eines mit Butanol partiell veretherten, mittelreaktiven Melaminharzes (55prozentig in Butanol),
- 24 Gewichtsteile eines epoxidierten Fettsäureesters,
- 10 - 14 Gewichtsteile Butylacetat,
- 13 Gewichtsteile Butanol,
- 15 - 55 Gewichtsteile Butylglykolacetat,
- 1,3 Gewichtsteile eines handelsüblichen Lackadditivs (Byk ® 410 der Firma Byk Chemie),
- 20 - 5 Gewichtsteile eines silikonfreien Verlaufmittels auf der Basis eines aminharzmodifizierten Methacrylatcopolymerisats,
- 20 Gewichtsteile des Siliziumdioxidpaste des Herstellbeispiels 1,
- 25 - 90 Gewichtsteile der Paste eines Aluminiumeffektpigments gemäß Herstellbeispiel 3 und
- 75 Gewichtsteile Butylacetat.

Der Basislack wies eine Viskosität von 23 Sekunden im DIN4-Auslaufbecher auf. Für die Applikation wurde der Basislack mit 290 Gewichtsteile Butylacetat auf eine Spritzviskosität von 26 Sekunden im ISO4-Auslaufbecher eingestellt.

5

Vergleichsversuch V1

Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Basislacks

- 10 Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß die erfindungsgemäß zu verwendende Siliziumdioxidpaste des Herstellbeispiels 1 nicht verwendet wurde. Der Polyester- und der Lösemittelanteil, der über die Siliziumdioxidpaste in den Basislack 1 des Beispiels 1 eingetragen wurde, wurde im vorliegenden Vergleichsversuche durch Zugabe von Polyester
15 und Lösemittel ausgeglichen.

Beispiel 2 und Vergleichsversuch V2

- 20 **Die Herstellung einer erfindungsgemäßen (Beispiel 2) und einer nicht erfindungsgemäßen (Vergleichsversuch V2) Mehrschichtlackierung**

Für das Beispiel 2 wurde der Basislack 1 des Beispiels 1 verwendet.

- 25 Für den Vergleichsversuche V1 wurde der Basislack V1 des Vergleichsversuchs V1 verwendet.

- Für die Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften der Basislacke 1 und V1 wurden in üblicher und bekannter Weise Prüftafeln der Abmessungen 30 x 70 cm hergestellt. Hierzu wurden Stahltafeln
30 (Karosseriebleche), die mit einer üblichen und bekannten kathodisch

abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotauchlackierung beschichtet waren, mit einem handelsüblichen Füller der Firma BASF Coatings AG) beschichtet, wonach die resultierenden Füllerschichten während 5 Minuten bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet
5 und in einem Umluftofen während 30 Minuten bei 140 °C eingebrannt wurden.

Nach dem Abkühlen der Prüftafeln auf 20 °C wurden in einer ersten Serie die Basislacke 1 und V1 durch pneumatische Spritzautomatenapplikation
10 im Keil aufgetragen. Anschließend wurden die Basislackeschichten während 5 Minuten abgelüftet und mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Klarlack (Firma BASF Coatings AG) überschichtet. Hiernach wurden die Basislackeschichten und die Klarlackeschichten während 30 Minuten bei 130 °C eingebrannt, wodurch die
15 erfindungsgemäße effektgebende Mehrschichtlackierung des Beispiels 2 und die nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V2 resultierten.

Die Farbtonstabilität der Mehrschichtlackierungen in Abhängigkeit von der
20 Schichtdicke der Basislackierungen wurde mit Hilfe des in der deutschen Patentanmeldung DE 197 09 406 A 1 oder dem europäischen Patent EP 0 842 414 B 1 beschriebenen Verfahrens bestimmt. Dabei erwies sich die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung des Beispiels 2 als farbtonstabil, wogegen dies bei der nicht erfindungsgemäßen
25 Mehrschichtlackierung des Vergleichsversuchs V2 nicht der Fall war.

Die erste Serie wurde wiederholt, nur daß die Basislackeschichten in gleichmäßiger Schichtdicke deckend appliziert wurden.

Die Prüftafeln wurden unter diffusem Licht aus einem Abstand von 2 bis 3 m in Aufsicht (80°) und in Schrägsicht (40°) hinsichtlich der Hell-Dunkel-Schattierung (Wolken) visuell beurteilt und benotet (Note 1: keine Wolken sichtbar; bis Note 5: Wolken sehr deutlich sichtbar).

5

Bei dem Beispiel 2 resultierte in Aufsicht und in Schrägsicht die Note 1. Bei dem Vergleichsversuch V2 resultierten in Aufsicht die Note 4 und in Schrägsicht die Note 5. Dies untermauerte, daß durch die erfindungsgemäße Verwendung des Siliziumdioxids eine signifikante
10 Verbesserung der Hell-Dunkel-Schattierung erzielt werden konnte.

Beispiel 3 und Vergleichsversuch V3

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen (Beispiel 3) und einer nicht 15 erfindungsgemäßen (Vergleichsversuch V3) Reparaturlackierung

Für das Beispiel 3 wurde der Basislack 1 des Beispiels 1 verwendet.

Für den Vergleichsversuch V3 wurde der Basislack V1 des
20 Vergleichsversuchs V1 verwendet.

Für die Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften der Basislacke 1 und V1 in der Autoreparaturlackierung wurden in üblicher und bekannter Weise Prüftafeln der Abmessungen 30 x 70 cm hergestellt.
25 Hierzu wurden Stahltafeln (Karosseriebleche), die mit einer üblichen und bekannten kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotauchlackierung beschichtet waren, mit einem handelsüblichen Füller der Firma BASF Coatings AG) beschichtet, wonach die resultierenden Füllerschichten während 5 Minuten bei 20 °C und einer

relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet und in einem Umluftofen während 30 Minuten bei 140 °C eingebrannt wurden.

Nach dem Abkühlen der Prüftafeln auf 20 °C wurden die Basislacke 1 und
5 V1 zu 60% elektrostatisch mit einer ESTA-Hochrotationsglocke und zu 40% pneumatisch deckend appliziert. Anschließend wurden die Basislacksschichten während 5 Minuten abgelüftet und mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Klarlack (Firma BASF Coatings AG) überschichtet. Hiernach wurden die Basislacksschichten und die
10 Klarlacksschichten während 30 Minuten bei 130 °C eingebrannt.

Nach dem Abkühlen der Prüftafel auf Raumtemperatur wurden ihre beschichteten Oberflächen zur Hälfte abgedeckt.

15 Die nicht abgedeckten Hälften der Prüftafeln mit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung wurden zur Simulation einer Reparaturlackierung wie vorstehend beschrieben mit einer weiteren erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung versehen (Beispiel 3), indes wurde der Basislack pneumatisch appliziert.

20 Die nicht abgedeckten Hälften der Prüftafeln mit der nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung wurden zur Simulation einer Reparaturlackierung, wie vorstehend beschrieben, mit einer weiteren nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung versehen (Vergleichsversuch
25 V3), wobei auch hier der Basislack pneumatisch appliziert wurde.

Der Farbtonunterschied zwischen den Originallackierungen und den Reparaturlackierungen wurde farbmétrisch ermittelt und wie folgt benotet:

30 Note 1, keine Abweichung;

Note 2, geringe Abweichung, noch akzeptabel;

Note 3, mittlerer Abweichung;

Note 4, schon deutlich sichtbarer Abweichung; und

Note 5, starker Abweichung.

5

Die erfindungsgemäße Reparaturlackierung des Beispiels 3 erhielt die Note 2; die nicht erfindungsgemäße Reparaturlackierung des Vergleichsversuchs V3 erhielt die Note 5.

10

15

Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer, lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff und seine Verwendung

5 Patentansprüche

1. Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer, lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff, enthaltend

10

A) mindestens ein physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbares Bindemittel,

B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und

15

C) mindestens ein farbloses, gegenüber den übrigen Bestandteilen des Beschichtungsstoffs im wesentlichen inertes, transparentes oder opakes Pulver einer mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 10,0 μm , dessen Partikel eine Dichte von 1,25 bis 3,6 gcm^{-3} aufweisen.

20

2. Lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver (C) eine mittlere Teilchengröße von 4,0 bis 7,0 μm aufweisen.

25

3. Lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel eine Dichte von 1,4 bis 3,0 gcm^{-3} aufweist.

4. Lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel eine sphärische Form haben.
- 5 5. Lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver (C) eine maximale Teilchengröße unterhalb 12 µm aufweist.
- 10 6. Lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel aus vernetzten oder unvernetzten, organischen oder metallorganischen Polymeren, anorganischen Mineralien, Salzen oder Keramikmaterialien oder organisch modifizierten Keramikmaterialien oder aus Gemischen dieser Stoffe bestehen.
- 15 7. Lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel aus Siliziumdioxid, Aluminiumsilikaten, Calciumsilikaten, Magnesiumsilikaten, Calciumaluminiumsilikaten, Magnesiumaluminiumsilikaten, 20 Calciummagnesiumsilikaten, Calciummagnesiumaluminiumsilikaten, Berylliumaluminiumsilikaten, Aluminiumphosphat und/oder Calciumphosphat bestehen.
- 25 8. Lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er das Pulver (C) in einer Menge von, bezogen auf den Festkörpergehalt, 0,05 bis 7,0 Gew.-% enthält.
- 30 9. Verwendung des lösemittelhaltigen Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 für die Herstellung einschichtiger oder

mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender Lackierungen für die Kraftfahrzeugerst- und –reparaturalackierung, die industrielle Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, die Kunststofflackierung und die Möbellackierung.

5

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der lösemittelhaltige Beschichtungsstoff als Basislack und Unidecklack in der Kraftfahrzeugerst- und –reparaturalackierung verwendet wird.

- 10 11. Verfahren zur Herstellung einer ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierung durch Applikation mindestens einer Schicht des lösemittelhaltigen Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat und thermische Härtung oder Härtung mit Hitze und
15 aktinischem Licht der resultierenden Naßschicht(en).

12. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung nach dem Naß-in-naß-Verfahren durch

- 20 (I) Applikation einer Basislackschicht auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat,

- (II) Ablüften und/oder Zwischentrocknen der resultierenden Basislackschicht,

25

- (III) Applikation einer Klarlackschicht auf Basislackschicht und

- (IV) thermische Härtung oder thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung der beiden Naßschichten,

30

dadurch gekennzeichnet, daß man als Basislack den min lösemittelhaltigen Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet.