

(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 2015/091663 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/68 (2006.01) *C08G 63/56* (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01) *C08G 63/58* (2006.01)
C08G 63/52 (2006.01) *C08G 63/91* (2006.01)
C08G 63/54 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/078249

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2014 (17.12.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13197704.3 17. Dezember 2013 (17.12.2013) EP

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

(72) Erfinder: **ANDERSEN, Audrée**; Konermannweg 13,
48159 Münster (DE). **FEIGL, Andreas**; Dammstr. 25,
48153 Münster (DE). **CORTEN, Cathrin**; Gertrudenstr.
44, 48149 Münster (DE). **RAKA, Fatmir**; Bentelerstr. 15,
48149 Münster (DE). **NIEMEIER, Manuela**; Dr.-
Metzger-Weg 2, 48317 Drensteinfurt (DE). **FREITAG,
Nicole**; Deermannstr. 9, 48163 Münster (DE). **BOSHE-
PLOIS, Stefanie**; Schützenstr. 61B, 48607 Ochtrup (DE).

(74) Anwalt: **LEIFERT & STEFFAN**; Postfach 10 40 09,
40031 Düsseldorf (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: ADHESION PROMOTER FOR SOLVENT-BORNE CLEARCOATS

(54) Bezeichnung : HAFTVERMITTLER FÜR LÖSEMittelBASIERTE KLARLACKE

(57) Abstract: The present invention relates to a solvent-borne clearcoat material comprising at least one additive preparable by reaction of at least one alpha,omega-hydroxy-functionalized oligoester which possesses an OH number of 30 to 160 mg KOH/g, a theoretical carbon-carbon double bond content of 1 to 2.5 mmol/g, a number-average molecular weight of 1000 to 3000 g/mol and a weight-average molecular weight of 2800 to 10 000 g/mol, and at least one alkoxy silane which possesses an OH-reactive functional group, the sum of the weight-percentage fractions of all additives of the invention being 0.5 to 10 wt%, based on the total amount of the solvent-borne clearcoat material. The present invention further relates to a method for producing multi-coat paint systems and to multi-coat paint systems producible with the aid of said method. The invention further relates to the use of the above additive in solvent-borne clearcoat materials for improving adhesion.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen lösemittelbasierten Klarlack, der mindestens ein Additiv enthält, welches herstellbar ist durch die Umsetzung von mindestens einem alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester, welcher eine OH-Zahl von 30 bis 160 mg KOH/g, einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 2,5 mmol/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 3000 g/mol und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2800 bis 10000 g/mol besitzt, und mindestens einem Alkoxy silan, welches eine OH-reaktive funktionelle Gruppe besitzt, wobei die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller erfindungsgemäßen Additive 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks beträgt. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen sowie mit Hilfe dieses Verfahrens herstellbare Mehrschichtlackierungen. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung des oben bezeichneten Additivs in lösemittelbasierten Klarlacken zur Haftungsverbesserung.



WO 2015/091663 A1

Haftvermittler für lösemittelbasierte Klarlacke

Die Erfindung betrifft einen lösemittelbasierten Klarlack. Sie betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung auf einem Substrat sowie
5 entsprechende Mehrschichtlackierungen auf einem Substrat. Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung eine Verwendung von entsprechenden Additiven zur Haftungsverbesserung in einem lösemittelbasierten Klarlack.

Stand der Technik

Bei einer typischen Mehrschichtlackierung in der Automobilserienlackierung ist auf
10 ein mit einer Elektrotauchlackierung beschichtetem Substrat eine Füllerschicht, eine Basislackschicht und eine Klarlackschicht aufgebracht. Als Klarlacke können beispielsweise 2-Komponentenklarlacke (2K-Klarlacke) eingesetzt werden. Bei einem Klarlack handelt es sich um einen Beschichtungsstoff, der nach Applikation
15 und Härtung eine transparente Beschichtung (die Klarlackschicht) mit schützenden und/oder dekorativen Eigenschaften bildet. Unter schützenden Eigenschaften sind beispielsweise Kratzfestigkeit und Witterungsbeständigkeit, insbesondere UV-Beständigkeit, zu verstehen. Als dekorative Eigenschaft ist beispielsweise ein guter Glanz zu verstehen. In der Automobilserienlackierung kann es zum Überbrennen,
20 der resultierenden Mehrschichtlackierung kommen. Unter dem Begriff Überbrennen ist die Schädigung der Lackoberfläche durch lokale Überhitzung zu verstehen. Durch das Überbrennen verschlechtern sich insbesondere die Haftungseigenschaften der resultierenden Klarlackoberfläche beispielsweise für den Fall der Reparaturlackierung oder der Scheibenverklebung.

25

Aufgabenstellung

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, die Haftungseigenschaften einer überbrannten Klarlackschicht zu verbessern. Eine Verbesserung der Haftungseigenschaften soll insbesondere für die
30 Reparaturlackierung oder die Scheibenverklebung, aber auch für die Haftung diverser weiterer Komponenten wie beispielsweise Acrylat-Klebeband für die Anbringung von Zierleisten oder Typenschildern erzielt werden. Dabei soll zudem die Grundrezeptur eines herkömmlichen Klarlacksystems so wenig wie möglich

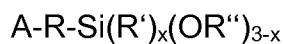
verändert werden. Des Weiteren sollen die schützenden und dekorativen Eigenschaften des Klarlacks dadurch nicht beeinträchtigt werden.

Erfindungsgemäße Lösung

5 Diese Aufgabe wurde überraschenderweise durch einen lösemittelbasierten Klarlack gelöst, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass dieser mindestens ein Additiv enthält, welches herstellbar ist durch die Umsetzung von

10 (a) mindestens einem alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester, welcher eine OH-Zahl von 30 bis 160 mg KOH/g, einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 2,5 mmol/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 3000 g/mol und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2800 bis 10000 g/mol besitzt, und

15 (b) mindestens einem Alkoxysilan der Strukturformel (II)



wobei

- 20
- es sich bei A um eine OH-reaktive funktionelle Gruppe handelt,
 - es sich bei R um einen aliphatischen Rest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Rest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Rest mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen handelt,

25

 - der Rest R' ausgewählt ist aus der Gruppe der C₁- bis C₁₂-Alkylreste,
 - R'' ein Methyl- oder Ethylrest ist, und
 - x = 0 bis 2 beträgt,

30 mit der Maßgabe, dass mindestens 90 mol-% aller OH-Gruppen des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters mit einer OH-reaktiven funktionellen Gruppe A zur Reaktion worden sind,

und zudem die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller erfindungsgemäßen Additive 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks beträgt.

5 **Beschreibung des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters**

Der Begriff alpha,omega-hydroxyfunktionalisierter Oligoester bezeichnet einen Oligoester, an dessen entgegengesetzten Enden, welche mit alpha beziehungsweise omega bezeichnet werden, sich jeweils eine Hydroxylgruppe befindet. Hierunter ist zu verstehen, dass ein solcher Oligoester an beiden Enden durch jeweils eine
10 Monomereinheit terminiert ist, welche jeweils genau eine Hydroxylgruppe trägt. Handelt es sich um einen verzweigten Oligoester, so bezeichnen alpha und omega die Enden der längsten Polymerkette im Monomer. Die Länge bemisst sich dabei an der Anzahl der eingebauten Monomere. Es ist weiterhin nicht ausgeschlossen, dass der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester weitere Hydroxylgruppen
15 besitzt. Es ist bevorzugt, dass der erfindungsgemäß einzusetzende alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester genau zwei Hydroxylgruppen besitzt, jeweils eine in alpha- und eine in omega-Position. Es ist besonders bevorzugt, dass der erfindungsgemäß einzusetzende alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester genau zwei Hydroxylgruppen besitzt, jeweils eine in alpha- und eine in omega-
20 Position, und zudem linear ist.

Der erfindungsgemäß einzusetzende alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester besitzt bevorzugt ein OH-Zahl von 40 bis 160 mg KOH/g und besonders bevorzugt von 70 bis 150 mg KOH/g. Die OH-Zahl kann nach DIN 53240-2 (Datum:
25 November 2007) wie folgt bestimmt werden. Die Die OH-Gruppen werden durch Acetylierung mit einem Überschuss Essigsäureanhydrid umgesetzt. Anschließend wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Wasserzugabe zur Essigsäure aufgespalten und die gesamte Essigsäure mit ethanolischer KOH zurücktitriert. Die OH-Zahl gibt die Menge KOH in mg an, die der bei der Acetylierung von 1g Substanz
30 gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist.

Weiterhin besitzt der erfindungsgemäß einzusetzende alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester eine Säurezahl von bevorzugt 0 bis 10 mg

KOH/g, besonders bevorzugt 0 bis 5 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt 0 bis 3 mg KOH/g. Die Bestimmung der Säurezahl erfolgt gemäß DIN EN ISO 2114 (Datum: Juni 2002). Dabei werden die in der Probe enthaltenden freien Säuren mit einer Kaliumhydroxid-Standardlösung in Anwesenheit eines Farbindikators titriert.

5 Die Säurezahl entspricht der Masse an Kaliumhydroxid in mg, die zur Neutralisation von 1 g alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters unter festgelegten Bedingungen erforderlich ist.

Der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester besitzt weiterhin ein

10 bevorzugtes zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 2000 g/mol und besonders bevorzugt von 1200 bis 1800 g/mol sowie ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von bevorzugt 3000 bis 8000 g/mol und besonders bevorzugt 3000 bis 6000 g/mol. Die Bestimmung des zahlenmittleren und des gewichtsmittleren Molekulargewichts erfolgt mittels Gelpermeationschromatographie mit

15 Tetrahydrofuran als Elutionsmittel und unter Verwendung von Polystyrol-Standards und ist angelehnt an DIN 55672-1 (Datum: August 2007). Das Säulenmaterial besteht aus Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren

Es ist erfindungswesentlich, dass der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte

20 Oligoester einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 2,5 mmol/g, bevorzugt von 1,5 bis 2 mmol/g und besonders bevorzugt von 1,6 bis 1,9 mmol/g besitzt. Unter dem theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt ist die Stoffmenge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in der Einheit mmol bezogen auf die Masse des alpha,omega-

25 hydroxyfunktionalisierten Oligoesters in der Einheit Gramm zu verstehen. Der theoretische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt, in der unten dargestellten Formel als Doppelbindungsgehalt bezeichnet, wird wie folgt berechnet:

$$\text{Doppelbindungsgehalt} = \frac{\text{Stoffmenge(Doppelbindungen)}}{\text{Masse(Oligoester)}}$$

30

Dabei bezeichnet der Ausdruck „Stoffmenge(Doppelbindungen)“ die Stoffmenge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in der Einheit mmol und der Ausdruck

„Masse(Oligoester)“ die Masse des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters in der Einheit Gramm.

Die Masse des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters ist die Summe der zu seiner Herstellung eingesetzten Monomere abzüglich der Masse des dabei entstehenden Wassers, wobei von einem vollständigen Umsatz aller Anhydrid-beziehungsweise Carbonsäuregruppen ausgegangen wird. Die Stoffmenge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ergibt sich aus der Stoffmenge der eingesetzten ungesättigten Monomere. Werden beispielsweise ausschließlich einfach ungesättigte Monomere, wie zum Beispiel Maleinsäureanhydrid, eingesetzt, so ist die Stoffmenge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen gleich der Stoffmenge der eingesetzten ungesättigten Monomere. Werden beispielsweise zweifach ungesättigte Monomere eingesetzt, so ist die Stoffmenge der durch solche Monomere in den alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester eingeführten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen doppelt so groß wie die eingesetzte Stoffmenge des entsprechenden zweifach ungesättigten Monomers.

Der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester lässt sich beispielsweise aus der Reaktion von Polycarbonsäuren mit Polyolen darstellen. Bevorzugt wird er aus Reaktion von Dicarbonsäuren sowie deren Anhydriden und Diolen, Triolen sowie monohydroxyfunktionellen Verbindungen hergestellt. Bevorzugt werden Diole eingesetzt.

Erfolgt die Herstellung des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters mit Dicarbonsäuren, so können grundsätzlich auch deren Anhydride eingesetzt werden. Im Folgenden ist der Begriff Dicarbonsäure daher so zu verstehen, dass ebenfalls das korrespondierende Anhydrid eingeschlossen ist. Es gehört zum allgemeinen Wissen des Durchschnittsfachmanns zu entscheiden, die entsprechenden Verbindungen entweder als Dicarbonsäure oder als Anhydrid einzusetzen.

30

Dicarbonsäuren

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Dicarbonsäuren kann es sich um aromatische oder aliphatische Verbindungen handeln. Bei aliphatischen

Verbindungen handelt es sich um solche, die keine aromatischen Gruppen, wie beispielsweise einen Benzolrest enthalten. Als aromatische Verbindung im Sinne der vorliegenden Verbindung werden all jene verstanden, die mindestens eine aromatische Gruppe, wie beispielsweise einen Benzolrest enthalten. Als Beispiel für
5 eine aromatische Verbindung seien beispielsweise die dem Fachmann bekannten Konstitutionsisomere der Benzoldicarbonsäure sowie Terephthalsäureanhydrid genannt.

Bevorzugt sind aliphatische Dicarbonsäuren. Besonders bevorzugt sind die
10 aliphatischen Dicarbonsäuren gesättigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um lineare aliphatische Dicarbonsäuren, die entweder gesättigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt sind. Daneben können auch cycloaliphatische Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

15 Es ist weiterhin bevorzugt, dass mindestens eine gesättigte und mindestens eine einfach oder mehrfach ungesättigte aliphatische Dicarbonsäure eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden mindestens eine gesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäure und mindestens eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäure eingesetzt. Besonders bevorzugt werden genau eine
20 gesättigte und genau eine einfach oder mehrfach ungesättigte aliphatische Dicarbonsäure eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden genau eine gesättigte lineare und genau eine einfach oder mehrfach ungesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäure eingesetzt.

25 Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis von gesättigten zu einfach und/oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren 0,5 : 1,5 bis 1,5 : 0,5, besonders bevorzugt 0,75 : 1,25 bis 1,25 : 0,75 und ganz besonders bevorzugt 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9. Die genannten Verhältnisse beziehen sich sowohl auf den Fall, dass mehr als eine gesättigte und/oder mehr als eine ungesättigte Dicarbonsäure
30 eingesetzt werden, als auch auf den Fall, dass genau eine gesättigte und genau eine ungesättigte Dicarbonsäure eingesetzt werden.

Als gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren werden bevorzugt solche mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Besonders bevorzugt handelt es sich hierbei um lineare gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren.

5

Als einfach ungesättigte aliphatische Dicarbonsäuren werden bevorzugt solche mit 4 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Besonders bevorzugt handelt es sich hier um entsprechende ungesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäuren. Als mehrfach
10 ungesättigte aliphatische Dicarbonsäuren werden bevorzugt solche mit 6 bis 18, besonders bevorzugt 8 bis 16 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 14 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Besonders bevorzugt handelt es sich hier um entsprechende mehrfach ungesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäuren.

15 Beispielsweise handelt es sich bei den gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren um Alkandisäuren. Bevorzugt werden gesättigte Alkandisäuren eingesetzt, welche 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt handelt es sich hier um gesättigte lineare Alkandisäuren welche 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz
20 besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten. Geeignete Alkandisäuren sind zum Beispiel Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridecandisäure, Tetradecandisäure und Hexadecandisäure sowie deren Anhydride, insoweit diese existieren.

25

Als einfach ungesättigte aliphatische Dicarbonsäuren können Alkendisäuren eingesetzt werden, welche 4 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugt handelt es sich hier um entsprechende einfach ungesättigte lineare Alkendisäuren. Eine geeignete
30 einfach ungesättigte lineare Alkendisäuren ist beispielsweise Maleinsäure.

Diole

Bei den bevorzugt einzusetzenden Diolen kann es sich um aromatische oder aliphatische Verbindungen handeln. Bevorzugt sind aliphatische Diole. Besonders bevorzugt handelt es sich um lineare oder cyclische aliphatische Diole. Diese können sowohl gesättigt als auch einfach oder mehrfach ungesättigt sein. Bevorzugt handelt es sich um gesättigte lineare oder gesättigte cyclische aliphatische Diole.

Es können beispielsweise gesättigte aliphatische Diole mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich hierbei um entsprechende gesättigte lineare oder gesättigte cyclische aliphatische Diole.

Bevorzugt werden gesättigte Alkandiole oder gesättigte Cycloalkandiole eingesetzt. Bei letztgenannten kann es sich um Monocycloalkandiole, Bicycloalkandiole oder Tricycloalkandiole handeln. Es können beispielsweise gesättigte Alkandiole mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich hier um entsprechende gesättigte lineare Alkandiole. Geeignete gesättigte Alkandiole sind zum Beispiel 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

Ebenso können bevorzugt gesättigte cyclische aliphatische Diole mit 6 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

Es können bevorzugt gesättigte Cycloalkandiole mit 6 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt einzusetzende gesättigte Cycloalkandiole sind Tricyclodecandiol, Cyclohexyldimethanol und Tetramethylcyclobutandiol.

Zur Herstellung des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters wird ein Überschuss an Diolen eingesetzt. Das molare Verhältnis von Dicarbonsäuren zu den Diolen ist dann beispielsweise $n : (n + 1,1)$ bis $n : (n + 2)$, bevorzugt $n : (n + 1,2)$ bis $n : (n + 1,8)$, besonders bevorzugt $n : (n + 1,3)$ bis $n : (n + 1,6)$ und ganz besonders

bevorzugt $n : (n + 1,3)$ bis $n : (n + 1,5)$, wobei n die Stoffmenge der Dicarbonsäure bezeichnet.

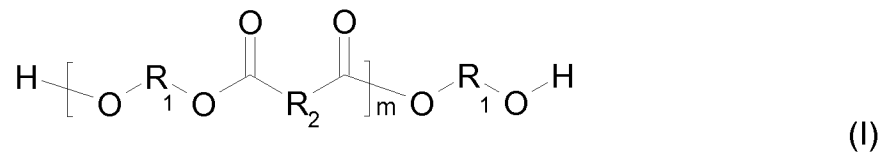
Die Herstellung des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters erfolgt in
5 einer dem Fachmann geläufigen Art und Weise. Um eine quantitative Umsetzung der
eingesetzten Edukte zu erzielen, muss das bei der Reaktion entstehende Wasser
aus dem chemischen Gleichgewicht entzogen werden. Dies geschieht vornehmlich
durch den Einsatz eines Wasserabscheiders. Der alpha,omega-
hydroxyfunktionalisierte Oligoester ist folglich ein Polykondensationsprodukt.
10 Demnach handelt es sich bei dem alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester
um ein Gemisch aus entsprechenden Oligoestern unterschiedlicher Kettenlänge.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäß einzusetzenden
alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters wird zu dessen Herstellung
15 mindestens eine gesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäure, mindestens eine
einfach ungesättigte lineare aliphatische Dicarbonsäure und mindestens ein
gesättigtes aliphatisches Diol eingesetzt. Bevorzugt handelt es sich bei der
einzusetzenden gesättigten linearen aliphatischen Dicarbonsäure um eine lineare
Alkandisäure mit 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders
20 bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. Bei der einfach ungesättigten linearen
Dicarbonsäure handelt es sich bevorzugt um eine einfach ungesättigte lineare
Alkendisäure mit 4 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 und ganz besonders
bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. Bei dem gesättigten aliphatischen Diol handelt
es sich bevorzugt um gesättigte lineare Alkandiole mit 4 bis 18, besonders bevorzugt
25 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ebenfalls
bevorzugt um gesättigte Cycloalkandiole mit 6 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14
und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Darüber hinaus lassen sich bei der Herstellung des alpha,omega-
30 hydroxyfunktionalisierten Oligoesters natürlich auch Triole und
monohydroxyfunktionelle Verbindungen einsetzen. Beispielsweise können
aliphatische Triole sowie aliphatische monohydroxyfunktionelle Verbindungen
eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich dabei um entsprechende aliphatische

Kohlenwasserstoffverbindungen. Als Beispiel für ein Triol sei Trimethylolpropan genannt. Als monohydroxyfunktionelle Verbindungen kann beispielsweise Dodecanol eingesetzt werden.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besitzt der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester die folgende Strukturformel (I):



10 wobei

- die Reste R_1 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe der linearen oder cyclischen Alkylreste,
- die Reste R_2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkyl- oder Alkenylreste, wobei das Verhältnis von Alkyl- zu Alkenylresten gerade so gewählt ist, dass der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 2,5 mmol/g besitzt, und
- der Index m so gewählt ist, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) 1000 bis 3000 g/mol beträgt.

Bei dem Index m in der Strukturformel (I) handelt es sich um eine ganze Zahl, welche größer als Null ist.

25

Die Voraussetzung, dass der Index m so gewählt werde, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) 1000 bis 3000 g/mol betrage sei im Folgenden erklärt. Es soll angenommen werden, dass es sich bei allen $(m + 1)$ Resten R_1 um einen Hexamethylenrest und bei der Hälfte aller m Reste R_2 jeweils um einen Tetramethylenrest und bei der anderen Hälfte jeweils um einen Rest der Formel –

30

CH=CH– handelt. Beträgt das zahlenmittlere Molekulargewicht beispielsweise 1500 g/mol, so liegt m im Mittel zwischen 6 und 7.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) beträgt bevorzugt 1000 bis 2000 g/mol und besonders bevorzugt 1200 bis 1800 g/mol.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) beträgt bevorzugt 3000 bis 8000 g/mol und besonders bevorzugt 3000 bis 6000 g/mol.

Der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) besitzt bevorzugt eine OH-Zahl von 40 bis 160 mg KOH/g und besonders bevorzugt von 70 bis 150 mg KOH/g.

Der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) besitzt bevorzugt einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1,5 bis 2 mmol/g und besonders bevorzugt von 1,6 bis 1,9 mmol/g.

Der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) besitzt bevorzugt eine Säurezahl von 0 bis 10 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 0 bis 5 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt von 0 bis 3 mg KOH/g. Theoretisch beträgt die Säurezahl des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) 0 mg KOH/g. Wird dieser aus entsprechenden Diolen sowie entsprechenden Dicarbonsäuren beziehungsweise deren Anhydriden hergestellt, so ist es grundsätzlich möglich, dass Carbonsäuregruppe vorliegen, welche nicht mit einem entsprechenden Diol reagiert haben. In einem solchen Fall, hätte das resultierende Produktgemisch eine Säurezahl von > 0 mg KOH/g. Gemäß den oben genannten Bereichen für die Säurezahl ist es bevorzugt, wenn das resultierende Reaktionsgemisch möglichst wenig Carbonsäuregruppen besitzt.

Die Reste R^1 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe der linearen oder cyclischen Alkylreste. Ist mehr als eine Art von Resten R_1 im alpha,omega-

hydroxyfunktionalisierten Oligoester der Strukturformel (I) vorhanden, so ist deren Anordnung statistisch. Im Fall eines linearen Alkylrestes enthält dieser bevorzugt 4 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich hier um einen Hexamethylenrest. Im Falle eines cyclischen Alkylrestes enthält dieser bevorzugt 6 bis 18, besonders bevorzugt 6 bis 14 und ganz besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich hier um einen Tricyclodecanrest.

Die Reste R_2 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe der Alkyl- oder Alkenylreste, wobei das Verhältnis von Alkyl- zu Alkenylresten gerade so gewählt ist, dass der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 2,5 mmol/g, bevorzugt von 1,5 bis 2 mmol/g und ganz besonders bevorzugt von 1,6 bis 1,9 mmol/g besitzt. Die Anordnung der unterschiedlichen Arten von Resten R_2 im alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester der Strukturformel (I) ist statistisch.

Bei R_2 handelt es sich bevorzugt entweder um einen linearen Alkyl- oder einen linearen Alkenylrest. Es ist ebenfalls bevorzugt, dass das molare Verhältnis zwischen den Alkyl- und den Alkenylresten 0,5 : 1,5 bis 1,5 : 0,5, besonders bevorzugt 0,75 : 1,25 bis 1,25 zu 0,75 und ganz besonders bevorzugt 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9 beträgt.

Ist R_2 ein linearer Alkylrest, so enthält dieser bevorzugt 2 bis 16, besonders bevorzugt 4 bis 12 und ganz besonders bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatome. Beispielsweise handelt es sich um einen Tetramethylenrest.

R_2 kann weiterhin ein linearer Alkenylrest sein. Bevorzugt handelt es sich um einen einfach ungesättigten linearen Alkenylrest, welcher bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthält. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um einen Alkenylrest der Struktur $-CH=CH-$.

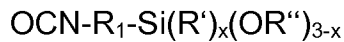
Beschreibung des Alkoxysilans der Strukturformel (II)

Unter einem aliphatischen Rest R ist ein organischer Rest zu verstehen, welcher keine aromatischen Gruppen wie beispielsweise einen Phenylrest besitzt. Der aliphatische Rest R kann 2 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen. Unter einem cycloaliphatischen Rest R ist ein organischer Rest zu verstehen, welcher keine aromatischen Gruppen wie beispielsweise einen Phenylrest besitzt. Der cycloaliphatische Rest R kann 3 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen wie beispielsweise im Fall von Cyclopropyl oder Cyclohexyl. Unter einem aromatischen Rest R ist ein organischer Rest zu verstehen, welcher aus aromatischen Gruppen aufgebaut ist, wie beispielsweise einen Phenylrest. Der aromatische Rest R kann 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen. Unter einem araliphatischen Rest R ist ein organischer Rest zu verstehen, welcher sowohl aromatische Gruppen als auch aliphatische Gruppen aufweist. Der araliphatische Rest R kann 7 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen. Ein Rest R wie ein aliphatischer Rest kann neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthalten. Daneben können ebenfalls weitere funktionelle Gruppen wie Ester- oder Urethangruppen enthalten sein. Des Weiteren kann der Rest R ebenfalls Alken- oder Alkingruppen enthalten. Er kann ebenfalls mehrfach ungesättigt sein beziehungsweise mehr als eine Alkingruppe enthalten. Es handelt sich bei R besonders bevorzugt um einen aliphatischen Rest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und ganz insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Dem Fachmann ist klar, dass es sich bei dem Rest R um einen zweibindigen Rest handelt.

Bei dem Rest R' handelt es sich bevorzugt um einen C₂- bis C₁₀-Alkylenrest, besonders bevorzugt um einen C₂- bis C₈-Alkylenrest und ganz besonders bevorzugt um einen C₃- bis C₆-Alkylenrest.

Bei der OH-reaktiven funktionellen Gruppe A handelt es sich bevorzugt um eine Isocyanatgruppe oder eine Epoxidgruppe. Besonders bevorzugt handelt es sich um eine Isocyanatgruppe.

Bevorzugt werden Alkoxysilane der allgemeinen Strukturformel (II.1) eingesetzt



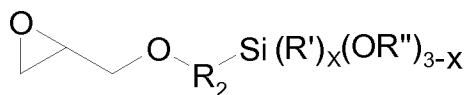
wobei

- 5
- R₁ ein C₂- bis C₁₂-Alkylenrest, ein C₂- bis C₁₂-Alkenylenrest, oder ein mehrfach ungesättigter C₄- bis C₁₂-Alkylenrest ist,
 - der Rest R' ausgewählt ist aus der Gruppe der C₁- bis C₁₂-Alkylreste,
 - R'' ein Methyl- oder Ethylrest ist, und
 - x = 0 bis 2 beträgt.

10

Bevorzugt handelt es sich bei R₁ um einen C₂- bis C₁₂-Alkylenrest oder sogar um einen C₂- bis C₁₀-Alkylenrest. Besonders bevorzugt handelt es sich um einen C₂- bis C₈-Alkylenrest und ganz besonders bevorzugt um einen C₂- bis C₆-Alkylenrest oder einen C₃-Alkylenrest. Betreffend den Rest R' sei auf die oben genannten
 15 bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Merkmale verwiesen. Des Weiteren ist bevorzugt x = 0 oder 1 und ganz besonders bevorzugt x = 0.

Ebenfalls bevorzugt werden Alkoxysilane der allgemeinen Strukturformel (II.2)
 20 eingesetzt



wobei

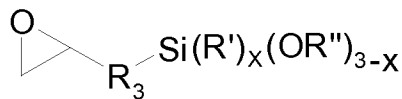
- 25
- R₂ ein C₂- bis C₁₀-Alkylenrest, ein C₂- bis C₁₀-Alkenylenrest, oder ein mehrfach ungesättigter C₄- bis C₁₀-Alkylenrest ist,
 - der Rest R' ausgewählt ist aus der Gruppe der C₁- bis C₁₂-Alkylreste,
 - R'' ein Methyl- oder Ethylrest ist, und
 - x = 0 bis 2 beträgt.

30 Bevorzugt handelt es sich bei R₂ um einen C₂- bis C₁₀-Alkylenrest oder sogar um einen C₂- bis C₈-Alkylenrest. Besonders bevorzugt handelt es sich um einen C₂- bis C₆-Alkylenrest und ganz besonders bevorzugt um einen C₂- bis C₄-Alkylenrest oder

einen C₃-Alkylenrest. Betreffend den Rest R' sei auf die oben genannten bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Merkmale verwiesen. Des Weiteren ist bevorzugt x = 0 oder 1 und ganz besonders bevorzugt x = 0.

5

Ebenfalls bevorzugt werden Alkoxysilane der allgemeinen Strukturformel (II.3) eingesetzt



10

wobei

- R₃ ein C₂- bis C₁₂-Alkylenrest, ein C₂- bis C₁₂-Alkenylenrest, oder ein mehrfach ungesättigter C₄- bis C₁₂-Alkylenrest ist,
- der Rest R' ausgewählt ist aus der Gruppe der C₁- bis C₁₂-Alkylreste,
- R'' ein Methyl- oder Ethylrest ist, und
- x = 0 bis 2 beträgt.

15

Bevorzugt handelt es sich bei R₃ um einen C₂- bis C₁₂-Alkylenrest oder sogar um einen C₂- bis C₁₀-Alkylenrest. Besonders bevorzugt handelt es sich um einen C₂- bis C₈-Alkylenrest und ganz besonders bevorzugt um einen C₂- bis C₆-Alkylenrest oder einen C₃-Alkylenrest. Betreffend den Rest R' sei auf die oben genannten bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Merkmale verwiesen. Des Weiteren ist bevorzugt x = 0 oder 1 und ganz besonders bevorzugt x = 0.

25

Herstellung des erfindungsgemäßen Additivs

Das erfindungsgemäße Additiv wird beispielsweise durch Umsetzung mindestens eines alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters mit mindestens einem Alkoxysilan der Strukturformel (II) hergestellt. Die Reaktion wird in organischen Lösemitteln durchgeführt. Als Lösemittel eignen sich alle dem Fachmann bekannten Lösemittel, welche kein aktives H-Atom aufweisen. Beispiele für geeignete Lösemittel sind Ester wie Butylacetat oder Naphtha. Gegebenenfalls kann die Umsetzung in

30

Gegenwart wenigstens eines Wasserfängers wie beispielsweise Triethylorthoformiat durchgeführt werden. Bevorzugt wird dabei zunächst das Alkoxysilan der Strukturformel (II) vorgelegt und anschließend der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester hinzuge tropft. Handelt es sich bei A um eine Isocyanatgruppe, so kann die Menge an noch vorhandenen Isocyanatgruppen in der Reaktionslösung titrimetrisch bestimmt werden, beispielsweise gemäß DIN EN ISO 11909 (Datum: Mai 2007). Handelt es sich bei A um eine Epoxidgruppe, so kann die Menge an noch vorhandenen Epoxidgruppen in der Reaktionslösung titrimetrisch bestimmt werden, beispielsweise gemäß DIN EN ISO 3001 (Datum: November 1999).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs wird dieses durch die Umsetzung mindestens eines alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) mit mindestens einem Alkoxysilan der Strukturformel (II.1) hergestellt.

Weitere besonders bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Additivs werden im Folgenden genannt:

- a) In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs besitzt der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1200 bis 1800 g/mol besitzt.
- b) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs besitzt der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester der Strukturformel (I) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 3000 bis 6000 g/mol.
- c) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs besitzt der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) eine OH-Zahl von 70 bis 150 mg KOH/g.
- d) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs besitzt der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte

Oligoester der Strukturformel (I) einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1,5 bis 2 mmol/g.

- 5 e) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs sind die Reste R_1 im alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester der Strukturformel (I) ausgewählt aus der Gruppe der linearen Alkylreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.
- 10 f) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs sind die Reste R_2 des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) ausgewählt aus der Gruppe der linearen Alkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen oder der linearen Alkenylreste mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen.
- 15 g) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs hinsichtlich des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) beträgt das molare Verhältnis zwischen den linearen Alkyl- und den linearen Alkenylresten 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9.
- h) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs handelt es sich bei dem Rest R_1 des Alkoxysilans der Strukturformel (II.1) um eine C_2 - bis C_6 -Alkylrest.
- 20 i) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs beträgt x im Alkoxysilans der Strukturformel (II.1) Null.
- 25 j) In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Additivs werden mindestens 99 mol-% aller OH-Gruppen des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters mit einer OH-reaktiven funktionellen Gruppe A des erfindungsgemäßen Alkoxysilans zur Reaktion gebracht.

30 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters sind alle die unter a) bis j) angegebenen Merkmale in Kombination realisiert.

Beschreibung des lösemittelbasierten Klarlacks

Es ist erfindungswesentlich, dass der lösemittelbasierte Klarlack mindestens ein erfindungsgemäßes Additiv enthält. Dabei beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller erfindungsgemäßer Additive 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Bevorzugt beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller erfindungsgemäßen Additive 1 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 7,5 Gew.-% oder sogar 1,5 bis 6,5 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Klarlacks. Wird die Untergrenze von 0,5 Gew.-% unterschritten, so wird die Haftung nicht verbessert. Wird die Obergrenze von 10 Gew.-% überschritten, so treten Nachteile wie beispielsweise eine Vergilbung der resultierenden Beschichtung auf.

In dem erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlack beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile der erfindungsgemäßen Additive 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Additive eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen des Additivs bevorzugt ebenfalls 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Klarlack als entsprechende Additive ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der Additive.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile der erfindungsgemäßen Additive 1 bis 9 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Additive eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen des Additivs bevorzugt ebenfalls 1 bis 9 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Klarlack als entsprechende Additive ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der Additive.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile der erfindungsgemäßen Additive 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Additive eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen des Additivs bevorzugt ebenfalls 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Klarlack als entsprechende Additive ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der Additive.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile der erfindungsgemäßen Additive 1,5 bis 7,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Additive eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen des Additivs bevorzugt ebenfalls 1,5 bis 7,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Klarlack als entsprechende Additive ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der Additive.

In einer ebenfalls ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile der erfindungsgemäßen Additive 1,5 bis 6,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Für den Fall, dass bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Additive eingesetzt werden, beträgt die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller bevorzugten Ausführungsformen des Additivs bevorzugt ebenfalls 1,5 bis 6,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Klarlack als entsprechende Additive ausschließlich bevorzugte Ausführungsformen der Additive.

Als Beispiel für in diesem Sinne bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Additivs sei ein solches genannt, welches durch die Umsetzung mindestens eines alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) mit mindestens einem Alkoxysilan der Strukturformel (II.1) hergestellt wird.

Beispiele für in diesem Sinne bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Additivs sind jene, welche bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemäßen Additivs genannt wurden.

Es können die dem Fachmann geläufigen lösemittelbasierten Klarlacke eingesetzt werden. Der Klarlack enthält mindestens ein organisches Polymer als Bindemittel. Diese organischen Polymere sind beispielsweise die dem Fachmann bekannten Polyester- und/oder Polyacrylat- und Polymethacrylatharze (im Folgenden als Poly(meth)acrylatharze bezeichnet). Die genannten organischen Polymere enthalten vorzugsweise zusätzlich unterschiedliche funktionelle Gruppen zur chemischen Vernetzung, wobei Hydroxylgruppen bevorzugt sind. Als weitere zur chemischen Vernetzung bevorzugte Gruppe sind Carbamatgruppen zu nennen. Bevorzugt werden Polyester- und/oder Poly(meth)acrylatharze, welche bevorzugt Hydroxylgruppen enthalten, eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Poly(meth)acrylatharze, welche bevorzugt Hydroxylgruppen enthalten.

Als Vernetzter können Aminoharze und Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Aminoharze werden bevorzugt Melaminharze eingesetzt.

Als Polyisocyanate kommen aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate in Betracht. Isocyanate reagieren bereits bei Raumtemperatur mit Hydroxylgruppen. Es ist daher notwendig, den Klarlack, welcher beispielsweise ein hydroxyfunktionelles Polymer enthält, (Stammlack) und den Vernetzer (Härter) getrennt anzuliefern beziehungsweise herzustellen und erst kurz vor der Applikation miteinander zu mischen. Man spricht dann auch von einem 2K-Klarlack. Als Polyisocyanate werden beispielsweise Diisocyanate eingesetzt. Bevorzugte Diisocyanate sind

Hexamethylendiisocyanat (HMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Tetramethylxylyldiisocyanat (TMXDI). Des Weiteren werden ebenfalls Polyisocyanataddukte eingesetzt. Hierbei handelt es sich üblicherweise um Oligomere aus Diisocyanaten. Als hierzu geeignete Diisocyanate werden bevorzugt die oben bereits genannten eingesetzt. Die Verfahren zur Oligomerisierung bestehen in der Bildung verschiedener Addukte: Urethanen, Allophananten, Biuret, Uretidionen und bevorzugt Isocyanuraten. Besonders bevorzugt werden wegen ihrer Viskosität Isocyanurattrimere des Hexamethylendiisocyanats eingesetzt.

10

Grundsätzlich ist es auch möglich, verkappte Polyisocyanate einzusetzen. Verkappte Isocyanate werden in der Literatur teilweise auch als blockierte Polyisocyanate bezeichnet. Verkappte Isocyanate entstehen, wenn die freien Isocyanatgruppen von Polyisocyanaten mit H-reaktiven Verbindungen umgesetzt werden, deren Reaktion mit den Isocyanaten bei höherer Temperatur reversibel ist. Die verkappten Polyisocyanate reagieren bei Raumtemperatur nicht mit hydroxyfunktionellen Polymeren und können daher problemlos mit diesen gemischt werden. Man spricht in einem solchen Fall daher auch von 1K-Klarlacken. Grundsätzlich können alle oben bereits genannten Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Verkappungsmittel eignen sich insbesondere epsilon-Caprolactam, 1,2,4-Triazol, Methylethylketoxim, 3,5-Dimethyl-1,2-pyrazol, Ethylacetoacetat oder Diethylmalonat.

15

20

Vorteilhafterweise liegt der Anteil aller filmbildenden Komponenten, bevorzugt des hydroxyfunktionellen Polyester- und/oder Poly(meth)acrylatharzes und der Vernetzer, bevorzugt Aminharze und Polyisocyanate, im Bereichen von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks. Der Anteil eines jeweils separat betrachteten Harzes sowie eines Vernetzers liegt vorteilhafterweise nicht unter 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks.

25

30

Üblicherweise ist es erforderlich, die Vernetzungsreaktion zu katalysieren. Dafür werden fast immer organische Zinnsalze verwendet. Im Sinne der vorliegenden

Erfindung wird bevorzugt Dibutylzinndilaurat eingesetzt, da es aufgrund seines relativ langkettigen Säurerests besonders gut mit dem Bindemittel und dann später mit der Filmmatrix verträglich ist.

- 5 Des Weiteren enthält der erfindungsgemäße Klarlack organische Lösemittel. Enthalten sein können beispielsweise aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Solventnaphtha, Solvesso 100, Shellsol A, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Methylamylketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Butylglykolacetat, Pentylacetat oder
- 10 Ethylethoxypropionat, Ether wie Butylglycol, Dipropylenglycolmethylether, Alkohole wie Ethylhexanol, Butoxypropanol, Isopropanol oder Butyldiglycol oder Mischungen aus den vorgenannten Lösemitteln.

Des Weiteren handelt es sich um einen lösemittelbasierten Klarlack. Unter dem

15 Begriff „lösemittelbasiert“ soll im Folgenden verstanden werden, dass als Lösemittel ausschließlich organische Lösemittel und kein Wasser eingesetzt wird. Insbesondere soll der Wassergehalt des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks nicht größer als 5 Gew.-%, und ganz besonders nicht größer als 2 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten

20 Klarlacks betragen.

Weiterhin kann in dem Klarlack mindestens ein an sich bekanntes Lackadditiv enthalten sein. Solche Lackadditive sind beispielsweise, aber nicht ausschließlich,

25 - Verlaufsmittel,
- Lichtschutzmittel, und/oder
- rheologiesteuernde Additive, und/oder
- Katalysatoren.

Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens

- 30 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung auf einem Substrat umfassend
- (A) Aufbringen eines Basislacks,
(B) Aufbringen eines erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks,

(C) Gemeinsames Härten des Basislacks und des Klarlacks.

Alle oben hinsichtlich des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks bereits diskutierten besonderen Merkmale sind ebenfalls für das in Rede stehende
5 erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt.

Unter dem Begriff „Härten“ ist die thermische Härtung zu verstehen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „thermische Härtung“ die durch Wärme initiierte Vernetzung einer Lackschicht, bei der in dem zugrunde liegenden Lack
10 entweder ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel oder aber selbstvernetzende Bindemittel angewandt werden. Das Vernetzungsmittel enthält reaktive funktionelle Gruppen, die zu den in den Bindemitteln vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen komplementär sind. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die komplementären reaktiven funktionellen
15 Gruppen oder autoreaktiven funktionellen Gruppen, d.h. Gruppen, die mit Gruppen derselben Art reagieren, bereits in den Bindemittelmolekülen vorhanden, liegen selbstvernetzende Bindemittel vor. Unter welchen Bedingungen die thermische Härtung erfolgen kann wird weiter unten im Text für die jeweiligen Schichten beschrieben. Ferner sei darauf hingewiesen, dass unter dem Begriff „Trocknen“ die
20 Abgabe von Lösemitteln zu verstehen ist.

Dieses Verfahren wird bevorzugt in der Automobilserienlackierung eingesetzt. Geeignete Substrate sind daher insbesondere Metallsubstrate. Metallsubstrate sind alle dem Fachmann geläufigen wie beispielsweise Aluminium, Eisen, Zink und
25 Magnesium sowie deren Legierungen. Besonders bevorzugt sind Substrate aus Aluminium oder Stahl. Alternativ können auch nicht-metallische Substrate wie Kunststoffe oder Composite-Materialien eingesetzt werden.

Bevorzugt können die Substrate zudem mit einer Elektrottauchlackierung sowie einer
30 Füllerschicht versehen sein. Elektrottauchlacke werden beispielsweise im Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 189, beschrieben. Füller werden beispielsweise im Römpp-Lexikon Lacke und

Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 249 bis 250, beschrieben.

Basislack

5 Das vorliegende Verfahren wird bevorzugt in der Automobilserienlackierung eingesetzt. Es werden die üblichen, dem Fachmann bekannten Basislacke eingesetzt. Es können sowohl lösemittelbasierte, als auch wässrige Basislacke eingesetzt werden.

10 Die lösemittelbasierten Basislacke enthalten bevorzugt Celluloseacetobutyrat sowie Polyester- und/oder Polyacrylat- und Polymethacrylatharze (im Folgenden als Poly(meth)acrylatharze bezeichnet). Die Polyester- und oder Poly(meth)acrylatharze enthalten vorzugsweise zusätzlich unterschiedliche funktionelle Gruppen zur chemischen Vernetzung, wobei Hydroxygruppen bevorzugt sind. Als Vernetzer
15 werden Aminoharze, bevorzugt Melaminharze eingesetzt.

Als Lösemittel können all jene verwendet werden, welche oben bereits in Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlack genannt worden sind. Bevorzugt ist der Einsatz von wässrigen Basislacken. Wässrig ist eine
20 dem Fachmann geläufige Spezifizierung von Beschichtungsmitteln, die als Lösemittel nicht ausschließlich organische Lösemittel enthalten, sondern auch auf Wasser als Lösemittel basieren. Wässrig bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere, dass der Basislack vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 25 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge
25 des wässrigen Basislacks, enthält. Besonders bevorzugt ist wässrig so zu verstehen, dass neben der genannten Bedingungen „mindestens 20 Gew.-% (beziehungsweise mindestens 25 Gew.-%) Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge des wässrigen Basislacks“ als weitere Voraussetzung zu erfüllen ist, dass der Anteil organischer Lösemittel in dem Basislack im Bereich von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf
30 die Gesamtmenge des wässrigen Basislacks, liegt.

Des Weiteren kann der wässrige Basislack neben Wasser auch organische Lösemittel enthalten. Bevorzugt eingesetzt werden wassermischbare organische Lösemittel.

5 Als Bindemittel in wässrigen Basislacken dienen bevorzugt Polyurethan-, Polyester- und/oder Epoxidharze. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Poly(meth)acrylatharzen. Die genannten organischen Polymere enthalten vorzugsweise zusätzlich unterschiedliche funktionelle Gruppen zur chemischen Vernetzung, wobei Hydroxylgruppen bevorzugt sind. Die Dispergierbarkeit der organischen Polymere in
10 Wasser kann über die dem Fachmann geläufigen Maßnahmen erreicht werden. Dabei kann es sich um die ionische Modifizierung der organischen Polymere durch Einführung von Monomeren, die beispielsweise Carboxylat- oder Sulfonatgruppen enthalten, handeln. Als Vernetzer werden bevorzugt Aminharze und Polyisocyanate eingesetzt. Bevorzugte Aminharze sind Melaminharze. Bevorzugte Polyisocyanate
15 sind all jene, welche bereits bei der Beschreibung des lösemittelbasierten Klarlacks offenbart wurden.

Daneben enthält der sowohl ein lösemittelbasierter als auch ein wässriger Basislack mindestens ein übliches und bekanntes farbgebendes und/oder effektgebendes
20 Pigment. Beispiele für solche Pigmente sind Pigmente auf anorganischer Basis, wie beispielsweise Titandioxid, Eisenoxid und Ruß oder auch übliche Metallpigmente (beispielsweise handelsübliche Aluminiumbronzen, Edelstahlbronzen) und nicht-metallische Effektpigmente (beispielsweise Perlglanz- beziehungsweise Interferenzpigmente). Auch farbgebende Pigmente auf organischer Basis wie
25 Azopigmente und Phthalocyaninpigmente können zum Einsatz kommen. Die Auswahl von Art und einzusetzender Menge von Pigmenten erfolgt in der dem Fachmann geläufigen Art und Weise und richtet sich nach den erforderlichen beziehungsweise gewünschten Eigenschaften des Beschichtungsmittels. Ergänzend sei hierzu auf Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag,
30 Stuttgart, New York, 1998, Seiten 451, verwiesen.

Applikation des Basislacks und des Klarlacks

Die Applikation des Basislacks erfolgt nach den üblichen Applikationsmethoden wie beispielsweise Spritzen, Rakeln, Streichen, Giessen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen. Bevorzugt ist die Spritzapplikation, vorzugsweise eine pneumatische
5 Spritzapplikation oder insbesondere eine elektrostatische Spritzapplikation (ESTA). Vor der Applikation des erfindungsgemäßen Klarlacks kann die Basislackschicht getrocknet werden. Dies kann beispielsweise bei Raumtemperatur (18 bis 23°C) für 5 bis 90 Minuten, bevorzugt 20 bis 80 Minuten und ganz besonders bevorzugt bei 30 bis 70 Minuten erfolgen. Alternativ und besonders bevorzugt erfolgt die Trocknung
10 jedoch bei 70 bis 90°C über eine Dauer von 5 bis 15 Minuten.

Handelt es sich um einen 2K-Klarlack, so liegen Stammlack und Vernetzer getrennt vor. Das erfindungsgemäße Additiv kann dann sowohl im Stammlack, als auch in der
15 den Vernetzer enthaltenden Härterkomponente vorliegen. Kurz vor der Applikation werden diese beiden Komponenten in einem dem Fachmann geläufigen Verhältnis miteinander gemischt und der resultierende Klarlack appliziert.

Zur Applikation des erfindungsgemäßen Klarlacks können grundsätzlich alle oben genannten Applikationsmethoden, welche bereits im Zusammenhang mit dem
20 Basislack genannt wurden, eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Spritzapplikation. Die Applikation des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks erfolgt in den üblichen und bekannten Schichtdicken, beispielsweise in Nassfilmschichtdicken von 50 bis 250 Mikrometer, vorzugsweise von 60 bis 150 Mikrometer. Die dabei resultierenden
25 Trockenfilmschichtdicken nach der Härtung liegen dann beispielsweise im Bereich von 15 bis 90 Mikrometer, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 70 Mikrometer.

Im Anschluss werden die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam gehärtet. Die Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt
30 nach den üblichen und bekannten Methoden wie beispielsweise Erhitzen in einem Umluftofen. So kann die Härtung zum Beispiel bei Temperaturen im Bereich von beispielsweise 80°C bis 200°C, bevorzugt von 100°C bis 150°C erfolgen. Beispielsweise kann die Härtung über einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten,

bevorzugt 10 bis 40 Minuten, erfolgen. Der Härtung kann gegebenenfalls auch eine Ablüft- beziehungsweise Vortrocknungsphase vorausgehen, beispielsweise bei Raumtemperatur (18-23°C) für eine Zeitdauer von 1 bis 60 Minuten.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls eine Mehrschichtlackierung, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahrens herstellbar ist. Alle hinsichtlich des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks sowie dem erfindungsgemäßen Verfahren diskutierten besonderen Merkmale sind ebenfalls für die Mehrschichtlackierung bevorzugt.

10

Bei der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Mehrschichtlackierung handelt es sich insbesondere um solche, welche im Bereich der Automobilserienlackierung erhalten werden. Dabei können Fehlstellen auftreten. Die fehlerhaften Stellen können dann erneut mit einem entsprechenden Basislack und einem Klarlack beschichtet werden. Man erhält so eine Reparaturlackierung. Eine solche kann beispielsweise großflächig aufgetragen werden. Liegen nur kleine Fehlstellen, sogenannte „Spots“ vor, so werden nur diese ausgebessert, also mit einem entsprechenden Basislack und Klarlack beschichtet. Ein solches Verfahren wird dann als „Spot Repair“ bezeichnet.

20

Eine bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dem zuvor gesagten entsprechend dadurch gekennzeichnet, dass auf die Klarlackschicht gemäß Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens

- i. eine Basislackschicht aufgebracht wird,
- 25 ii. eine Klarlackschicht aufgebracht wird, und
- iii. die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam gehärtet werden.

Bevorzugt wird die in Schritt (C) erhaltene Klarlackschicht vor der Durchführung der Schritte i. bis iii. mindestens einmal, bevorzugt genau zweimal oder sogar dreimal oder viermal überbrannt.

30

Die im Sinne dieser bevorzugten Ausführungsform bevorzugt einzusetzenden Basis- und Klarlacke werden im Folgenden beschrieben.

Im Grunde genommen können dieselben Basislacke wie oben bereits beschrieben eingesetzt werden, die auch in Schritt (A) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden. Allerdings wird sowohl bei lösemittelbasierten als auch bei
5 wässrigen Basislacken üblicherweise auf den Einsatz von Aminharzen verzichtet. Im vorliegenden Fall sollen die Basislacke nämlich bevorzugt schon bei Temperaturen unter 100 °C vernetzen. Die Vernetzungstemperatur von Melaminharzen liegt aber üblicherweise jenseits der 100 °C. Daher werden als Vernetzer bevorzugt Polyisocyanate aber keine blockierten Polyisocyanate eingesetzt. Besonders
10 bevorzugt sind all jene, welche oben bereits genannt wurden. Es werden somit bevorzugt 2-Komponentenbasislacke (2K-Basislacke) eingesetzt.

Im Grunde genommen enthält der an dieser Stelle einzusetzende Klarlack dieselben Komponenten, wie oben bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen
15 Klarlack erläutert wurde, der in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird. Allerdings enthält der hier einzusetzende Klarlack kein erfindungsgemäßes Additiv und unterscheidet sich allein schon deshalb von dem erfindungsgemäßen Klarlack. Wie bereits dargelegt soll hier eine Vernetzung bereits bevorzugt bei Temperaturen von unter 100 °C erfolgen. Somit wird auch hier auf den
20 Einsatz von Aminharzen sowie blockierten Polyisocyanaten verzichtet. Daher werden als Vernetzer bevorzugt Polyisocyanate eingesetzt, welche nicht blockiert sind. Besonders bevorzugt sind all jene, welche oben bereits genannt wurden. Es werden somit bevorzugt 2K-Klarlacke eingesetzt.

25 Die Applikation des Basislacks erfolgt nach den üblichen Applikationsmethoden wie beispielsweise Spritzen, Rakeln, Streichen, Giessen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen, die auch in Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können. Bevorzugt ist die Spritzapplikation, vorzugsweise eine pneumatische Spritzapplikation oder insbesondere eine elektrostatische Spritzapplikation (ESTA).
30 Die Applikation des Basislacks erfolgt in den üblichen und bekannten Schichtdicken, beispielsweise in Nassfilmschichtdicken von 5 bis 200 Mikrometer, vorzugsweise von 20 bis 100 Mikrometer. Die dabei resultierenden Trockenfilmschichtdicken nach der Härtung liegen dann beispielsweise im Bereich von 2 bis 40 Mikrometer,

vorzugsweise im Bereich von 5 bis 20 Mikrometer. Vor der Applikation des Klarlacks kann die Basislackschicht getrocknet werden. Dies kann beispielsweise bei Raumtemperatur (18 bis 23°C) für 5 bis 90 Minuten, bevorzugt 20 bis 80 Minuten und ganz besonders bevorzugt bei 30 bis 70 Minuten erfolgen. Alternativ und besonders
5 bevorzugt erfolgt die Trocknung jedoch bei 70 bis 90°C über eine Dauer von 5 bis 15 Minuten. Anschließend wird der Klarlack aufgebracht. Üblicherweise handelt es sich um einen 2K-Klarlack. Härterkomponente und Stammlack werden in einem solchen Fall kurz vor Applikation des Klarlacks vermischt. Zur Applikation des erfindungsgemäßen Klarlacks können grundsätzlich alle oben genannten
10 Applikationsmethoden, welche bereits im Zusammenhang mit dem Basislack genannt wurden, eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Spritzapplikation. Die Applikation des Klarlacks erfolgt in den üblichen und bekannten Schichtdicken, beispielsweise in Nassfilmschichtdicken von 50 bis 250 Mikrometer, vorzugsweise von 60 bis 150 Mikrometer. Die dabei resultierenden Trockenfilmschichtdicken nach
15 der Härtung liegen dann beispielsweise im Bereich von 15 bis 90 Mikrometer, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 70 Mikrometer. Im Anschluss werden die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam gehärtet. Die Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie beispielsweise Erhitzen in einem Umluftofen. So kann die
20 Härtung zum Beispiel im Bereich der Raumtemperatur oder auch bei erhöhten Temperaturen im Bereich von beispielsweise 40°C bis 100°C, bevorzugt von 50°C bis 90°C erfolgen. Beispielsweise kann die Härtung über einen Zeitraum von 5 bis 120 Minuten, bevorzugt 10 bis 40 Minuten, erfolgen. Der Härtung kann gegebenenfalls auch eine Ablüft- beziehungsweise Vortrocknungsphase
25 vorausgehen, beispielsweise bei Raumtemperatur für eine Zeitdauer von 1 bis 60 Minuten.

Die erhaltenen Beschichtungen weisen eine hervorragende Haftung zwischen der Klarlackschicht gemäß Schritt (C) und dem auf dieser applizierten Basislack auf.

30

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls eine Mehrschichtlackierung, welche nach dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens herstellbar ist. Alle hinsichtlich des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks sowie

dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens diskutierten besonderen Merkmale sind ebenfalls für die Mehrschichtlackierung bevorzugt.

- 5 Bei der Ausstattung von Automobilkarossen werden die Sichtscheiben mit bestimmten Dichtungsmitteln in die vorgesehenen Nuten der Fensterrahmen eingesetzt und verklebt. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dem zuvor gesagten entsprechend dadurch gekennzeichnet, dass auf die gehärtete Klarlackschicht gemäß Schritt (C) ein
10 Dichtungsmittel aufgebracht wird.

Alle oben hinsichtlich des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks bereits diskutierten besonderen Merkmale sind ebenfalls für das in Rede stehende erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt.

15

- Die einzusetzenden Dichtungsmittel bestehen üblicherweise aus plastischen Wülsten. Sie enthalten als Bindemittel üblicherweise feuchtigkeitshärtende Polyurethane. Dabei handelt es sich um Präpolymere aus Polyetherpolyolen und stöchiometrisch überschüssigen Mengen an aromatischen Diisocyanaten, die dann
20 endständige Isocyanatgruppen bilden. Die Vernetzungsreaktion besteht in einer Aufnahme von Luftfeuchtigkeit. Es entstehen dabei Carbaminsäuren, die rasch in primäres Amin und Kohlendioxid zerfallen. Das gebildete Amin reagiert dann weiter mit den verbliebenden Isocyanatgruppen. Zur Beschleunigung dieser Reaktion können Katalysatoren eingesetzt werden. Bevorzugt sind hierbei Dibutylzinnlaurat
25 und Bismutlactat. Ferner enthalten typische Dichtungsmittel Pigmente. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Ruß. Dieses ist bevorzugt mit bis zu 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Dichtungsmittels enthalten. Entsprechende einzusetzende Dichtungsmittel sind dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich, beispielsweise unter den Bezeichnungen Sikaflex® 250PC-T, Sikaflex® 250DB-2
30 und EFBOND® DA293.

Die Auftragung des Dichtungsmittels erfolgt nach den üblichen dem Fachmann hierfür bekannten Applikationsmethoden. Bevorzugt ist die Spritzapplikation.

Die erhaltenen Beschichtungen weisen eine hervorragende Haftung zwischen der Klarlackschicht gemäß Schritt (C) und dem Dichtungsmittel auf.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls eine Mehrschichtlackierung, welche nach dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens herstellbar ist. Alle hinsichtlich des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks sowie dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens diskutierten besonderen Merkmale sind ebenfalls für die Mehrschichtlackierung
10 bevorzugt.

Verwendung des erfindungsgemäßen Additivs als Haftvermittler

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich auch die Verwendung mindestens eines Additivs in lösemittelbasierten Klarlacken, wobei das Additiv herstellbar ist durch die
15 Umsetzung von

(a) mindestens einem alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester, welcher eine OH-Zahl von 30 bis 160 mg KOH/g, einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 2,5 mmol/g, ein zahlenmittleres
20 Molekulargewicht von 1000 bis 3000 g/mol und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2800 bis 10000 g/mol besitzt, und

(b) mindestens einem Alkoxysilan der Strukturformel (II)



wobei

- es sich bei A um eine OH-reaktive funktionelle Gruppe handelt,
- R ein aliphatischer Rest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer
30 Rest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein araliphatischer Rest mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen ist,
- der Rest R' ausgewählt ist aus der Gruppe der C₁- bis C₁₂-Alkylreste,

- R“ ein Methyl- oder Ethylrest ist, und
- x = 0 bis 2 beträgt,

5 mit der Maßgabe, dass mindestens 90 mol-% aller OH-Gruppen des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters mit einer OH-reaktiven funktionellen Gruppe A zur Reaktion gebracht worden sind,

10 und zudem die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller erfindungsgemäßen Additive 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks beträgt.

Alle oben hinsichtlich des erfindungsgemäßen lösemittelbasierten Klarlacks bereits diskutierten besonderen Merkmale sind ebenfalls für die in Rede stehende erfindungsgemäße Verwendung bevorzugt.

15

Unter Haftungsverbesserung ist eine Verbesserung der Haftung im Vergleich zu solchen Klarlacken zu verstehen, welche kein erfindungsgemäßes Additiv enthalten.

20 Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Additive zur Verbesserung der Haftung in der Reparaturlackierung eingesetzt. Die Verbesserung der Haftung tritt insbesondere zwischen der gegebenenfalls einmal oder mehrfach überbrannten Klarlackschicht und der im Zuge der Reparatur auf dieser applizierten Lackschicht auf. Bei letzterer handelt es sich üblicherweise um eine Basislackschicht, auf welche zudem noch eine Klarlackschicht aufgetragen wurde (vgl. das oben beschriebene Verfahren betreffend
25 die Reparaturlackierung). Im vorliegenden Fall ist unter dem Begriff „Reparaturlackierung“ die sogenannte OEM-Reparaturlackierung zu verstehen. Das heißt, dass bei der Serienlackierung entstandene Fehler direkt im Werk ausge bessert beziehungsweise repariert werden. Die Reparatur etwaiger Fehlstellen kann großflächig erfolgen. Daneben ist aber auch „Spot Repair“ möglich. Die Haftung
30 kann beispielsweise mit Hilfe des Gitterschnitttests nach DIN EN ISO 2409 (Datum: April 2010) untersucht werden.

Ebenfalls bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Additive zur Verbesserung der Haftung bei der Scheibenverklebung eingesetzt. Die Verbesserung der Haftung tritt insbesondere zwischen der gegebenenfalls einmal oder mehrfach überbrannten Klarlackschicht und des im Zuge der Scheibenverklebung auf diese applizierten Dichtungsmittels auf. Die Haftung lässt sich beispielsweise mit Hilfe eines „Scheibenverklebungstests“ (Peeltest von Scheibenklebstoffen) untersuchen. Der Sollwert liegt bei ≤ 2 . Der Peeltest von Scheibenklebstoffen wird gemäß der in der WO 2012/058735 A1 auf Seite 23, letzter Absatz bis Seite 24, Zeile 2 beschriebenen Methode durchgeführt, wobei das Bruchbild jedoch nach einem modifizierten Schema mit den Noten 1 bis 4 bewertet wird, welches im experimentellen Teile unter Punkt I.3 erläutert ist. Der in WO 2012/058735 A1 auf Seite 23, letzter Absatz bis Seite 24, Zeile 2 beschriebene Peeltest wird unter Klimabedingungen gemäß DIN EN ISO 6270-2 CH (Datum: September 2005) durchgeführt.

Auf dem ausgehärteten Klarlack wurde ein Klebstoff (EFBOND® DA 293) als Dichtungsmittel aufgetragen. Dieser Klebstoff dient der Verklebung des Klarlacks mit einer Glasscheibe.

Ebenfalls bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Additive zur Verbesserung der Haftung diverser weiterer Komponenten, bevorzugt von Acrylat-Klebebandern auf der betreffenden Klarlackschicht verwendet. Das Acrylat-Klebeband wird bevorzugt für die Anbringung von Zierleisten oder Typenschildern eingesetzt.

Beispiele

Herstellbeispiel

Beispiel A: Darstellung des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters

5 Die in Tabelle 1 bezeichneten Edukte werden wie im Folgenden dargestellt in den dort angegeben molaren Verhältnissen zur Reaktion gebracht. Zunächst werden Maleinsäureanhydrid (MSA), Adipinsäure (AD) und 1,6-Hexandiol (HD) in einen 4-Liter-Reaktor aus rostfreiem Stahl, ausgestattet mit einer Kolonne, einem Kühler sowie einem Wasserabscheider gegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe von 3%
 10 Xylol als Schleppmittel und 0.1% Methylhydrochinon (die prozentualen Angaben beziehen sich auf die Menge des eingesetzten MSA, AD und HD). Das resultierende Reaktionsgemisch wird innerhalb von 5 Stunden unter Magerluft aufgeheizt. Während der gesamten Reaktionszeit überschreitet die Temperatur des Reaktionsgemischs 230°C nicht. Nachdem eine Säurezahl von 2 mg KOH/g erreicht
 15 wird, wird das Reaktionsgemisch auf 80 °C abgekühlt. Der resultierende alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester weist die folgenden Kennzahlen auf:

OH-Zahl: 65 mg KOH/g

Zahlenmittleres Molekulargewicht: 1412 g/mol

20 Gewichtsmittleres Molekulargewicht: 3313 g/mol

Theoretischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt: 1,86 mmol/g

Tabelle 1: Stoffmengen der einzusetzenden Edukte in mol.

	Rohstoff	Stoffmenge
1	MSA	5,05
2	AD	5,53
3	HD	14,46
Festkörper [%]		97

Beispiel B: Herstellung eines erfindungsgemäßen Additivs (A1)

In einem Stahlreaktor, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Thermometer, werden 27,4 Teile 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan der Firma ABCR GmbH & Co.KG (europäischer Versand der Gelest INC. Produkte), 9,4 Teile Butylacetat, 0,2 Teile 1,4-Diazabicyclo-2,2,2-octan und 2,2 Teile Triethylorthoformiat vorgelegt. Über einen Tropftrichter wird anschließend ein Gemisch aus 46,3 Teilen des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters (Beispiel A) und 14,5 Teile Butylacetat unter Stickstoffatmosphäre und Rühren zugetropft. Nach 6-stündigem Rühren bei 70-80°C wird der NCO-Wert titrimetrisch gemäß DIN EN ISO 11909 (Datum: Mai 2007) überprüft und die Reaktion so lange fortgeführt, bis ein NCO-Wert von 0 festgestellt wird. Das erfindungsgemäße Additiv A1 weist einen nichtflüchtigen Anteil von 71,8 Gew.-% auf.

I) Scheibenverklebungshaftung**I.1) Herstellung eines das Additiv (A1) enthaltenen lösemittelbasierten 2K-Klarlacks**

Es wurde ein handelsüblicher lösemittelbasierter 2K-Klarlack verwendet. Die Zusammensetzung der beiden Komponenten Stammlack und Härter ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Es wurden jeweils einmal der Stammlack und einmal der Härter mit jeweils 4 Gew.-% des Additivs (A1), bezogen auf die Gesamtmenge des 2K-Klarlacks versetzt. Zur Additivierung wurde ein Laborrührer (260-1820 rpm) eingesetzt. Die Komponenten Stammlack und Härter werden im Verhältnis 100 : 36 eingesetzt, wobei sich das Verhältnis auf das Gewicht der Komponenten bezieht.

Tabelle 2: Zusammensetzung des eingesetzten Klarlacks (Stammlack, Härter). Die Gewichtsprozentualen Angaben beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht des Stammlacks beziehungsweise des Härters.

Stammlack	
Komponente	Gew.- %
Hydroxyfunktionelles Acrylat (I)	35
Hydroxyfunktionelles Acrylat (II)	26
Anti-Absetzmittel	13
Thixotropierungsmittel	2
Cymel 202 (82-%ig), (Melaminformaldehydharz)	8
Solventnaphtha	4
Tinuvin 384 (Lichtschutzmittel)	1,1
Tinuvin 292 (Lichtschutzmittel)	0,9
Butylacetat	3,7
Byk 325 (Oberflächenadditiv)	0,2
Dipropylenglykolmethylether	7
Butanol	1

Härter	
Komponente	Gew.- %
Butylacetat	3,2
Isophorondiisocyanat	15,2
Desmodur N3390	78,2
Solventnaphtha	3,4

5 I.2) Herstellung eines beschichteten Substrats

Der Klarlack wird auf einem nacheinander mit einem Elektrottauchlack, einem Füller und einem Basislack beschichteten Substrat aufgetragen. Zur Herstellung der Elektrottauchlackschicht wird das kommerziell erhältliche Produkt CathoGuard® 500 der Firma BASF Coatings eingesetzt. Zur Herstellung der Füllerschicht wird das kommerziell erhältliche Produkt SecuBloc® der Firma BASF Coatings eingesetzt. Das mit dem Füller beschichtete Substrat wird mit dem Basislack beschichtet, so dass sich eine Trockenschichtdicke des Basislacks von 10-15 Mikrometer ergibt. Zur Herstellung des Basislacks wird ein kommerziell erhältlicher wässriger Basislack eingesetzt, nämlich das kommerziell erhältliche Produkt Colorbrite® der Firma BASF Coatings. Anschließend wird 7 Minuten bei 80°C getrocknet. Zur Herstellung des Klarlacks werden Stammlack und Härter gemäß Tabelle 2 sowie das in der

Stammlack-Komponente enthaltene Additiv (A1) homogen mittels Holzspatel verrührt, wobei die Komponenten Stammlack und Härter im Verhältnis 100 : 36 eingesetzt werden, wobei sich das Verhältnis auf das Gewicht der Komponenten bezieht, und anschließend pneumatisch appliziert. Daraufhin wird der Klarlack bei
 5 zunächst bei 135°C für 20 Minuten getrocknet und die aufgetragenen Beschichtungen anschließend für 30 Minuten bei 135 °C eingebrannt. Der Einbrennschritt wird noch zweimal wiederholt. Die resultierende Klarlackschicht weist eine Trockenfilmschichtdicke von 40-45 Mikrometer auf.

10 **I.3) Untersuchung der Haftungseigenschaften**

Auf dem ausgehärteten Klarlack wurde ein Klebstoff (EFBOND® DA 293) als Dichtungsmittel aufgetragen. Dieser Klebstoff dient der Verklebung des Klarlacks mit einer Glasscheibe. Die Haftungseigenschaften der Klebstoffschicht auf dem Klarlack werden mittels des „Scheibenverklebungstests“ (Peeltest von Scheibenklebstoffen)
 15 gemäß der vorstehend beschriebenen Methode untersucht.

Das Bruchbild wird nach folgendem Schema bewertet, wobei die Abkürzung i.O. für „in Ordnung“ und die Abkürzung n.i.O. für „nicht in Ordnung“ steht:

Note	Bewertung	köhäsiver Anteil im Bruchbild
1	i.O.	> 95 %
2	i.O.	> 75 % bis 95 %
3	n.i.O.	> 25 % bis 75 %
4	n.i.O.	< 25 %

20

Aus den in Tabelle 3 dargestellten Ergebnissen folgt, dass sich durch den Einsatz des Additivs eine deutliche Verbesserung der Haftung zwischen der Klebstoff- und der Klarlackschicht erzielen lässt.

25

Tabelle 3: Haftungseigenschaften des nichtadditivierten sowie des additivierten Klarlacks.

Formulierung	Haftung (Note)
ohne Additiv	4
4 Gew.-% Additiv im Stammlack	1
4 Gew.-% Additiv in Härter	1

5

II) Reparaturlackierung eines OEM-Lacks

II.1) Herstellung eines das Additiv (A1) enthaltenen lösemittelbasierten 2K-Klarlacks

10

Es wird ein handelsüblicher lösemittelbasierter 2K-Klarlack verwendet. Die Zusammensetzung der beiden zur Herstellung des Klarlacks eingesetzten Komponenten Stammlack und Härter ist bereits Tabelle 2 wiedergegeben. Es wurde dabei der Stammlack mit 4 Gew.-% oder mit 2 Gew.-% des Additivs (A1), bezogen auf die Gesamtmenge des 2K-Klarlacks, versetzt. Zur Additivierung wurde ein Laborrührer (260-1820 rpm) eingesetzt.

15

II.2) Herstellung eines beschichteten Substrats

20

Der Klarlack wird auf einem nacheinander mit einem Elektrottauchlack, einem Füller und einem Basislack beschichteten Substrat aufgetragen. Diese Mehrfachbeschichtung erfolgt gemäß der unter Punkt **I.2)** beschriebenen Vorgehensweise. Zur Herstellung des Klarlacks werden Stammlack und Härter gemäß Tabelle 2 sowie das in der Stammlack-Komponente enthaltene Additiv (A1) homogen mittels Holzspatel verrührt, wobei die Komponenten Stammlack und Härter im Verhältnis 100 : 36 eingesetzt werden, wobei sich das Verhältnis auf das Gewicht der Komponenten bezieht, und anschließend pneumatisch appliziert. Daraufhin wird der Klarlack bei zunächst bei 135°C für 20 Minuten getrocknet und die aufgetragenen Beschichtungen anschließend für 30 Minuten bei 135 °C eingebrannt. Der

25

Einbrennschritt wird noch zweimal wiederholt. Die resultierende Klarlackschicht weist eine Trockenfilmschichtdicke von 40-45 Mikrometer auf. Auf die überbrannte additivierte Klarlackschicht wird eine Reparaturbasislackschicht pneumatisch appliziert, so dass sich eine Trockenschichtdicke des Reparaturbasislacks von 10-15
5 Mikrometer ergibt. Die resultierende Schicht wird für 10 Minuten bei 18-23°C getrocknet. Als Reparaturbasislack wird die Basislackzusammensetzung gemäß Tabelle 4 eingesetzt. Anschließend wird ein Reparaturklarlack via pneumatischer Spritzapplikation aufgetragen. Der resultierende Aufbau aus Basislack und Klarlack wird zuerst 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend für 10
10 Minuten bei 60 °C im Umluftofen gehärtet. Als Reparaturklarlack wird die 2K-Klarlackzusammensetzung gemäß Tabelle 2 eingesetzt, mit dem Unterschied, dass diese kein Additiv (A1) enthält.

Tabelle 4: eingesetzte Basislackzusammensetzung zur Herstellung des Reparaturbasislacks

Komponente	Gew.-%
Handelsübliches Thixotropierungsmittel (Laponite RD)	18,2
Wasser	9,3
Handelsübliche Dispersion eines OH-funktionellen Polyurethanharzes (Wassergehalt: 66,0 Gew.-%, organische Lösemittel: 6,3 Gew.-%)	31,2
Handelsübliche Dispersion eines OH-funktionellen Polyesterharzes (Wassergehalt: 17,7 Gew.-%, organische Lösemittel: 20,0 Gew.-%)	3,0
Butoxypropanol	2,0
Cymel 327 (handelsübliches Melaminformaldehydharz)	4,2
TMDD BG 52 (handelsübliches Netzmittel)	0,5
DMEA 10%ig in Wasser	1,5
Handelsübliche Dispersion eines OH-funktionellen Acrylatharzes (Wassergehalt: 49,5 Gew.-%, organische Lösemittel: 13,0 Gew.-%)	5,1
Foamstar MF324 (handelsüblicher Entschäumer)	0,5
Ethylhexanol	4,0
BYK 347 (handelsübliches Netzmittel)	0,5
Pluriol P900 (handelsübliches Polyethylenglykol)	2,0
Isopropanol	2,2
Viscalex HV 30 (handelsübliches Rheologiemittel)	0,4
WBL Tönpaste (10%-ige Dispersion des Pigments „Ruß Monarch 1400“ in Wasser)	10,1
WBL Tönpaste (50%-ige Dispersion des Pigments „Titanrutil 2310“ in Wasser)	0,04

II.3) Untersuchung der Haftungseigenschaften

Die Haftungseigenschaften der hergestellten Beschichtungen wird mittels des Gitterschnitttests nach DIN EN ISO 2409 (Datum: April 2010) untersucht. Die Haftung wurde für einen dreifach und einen fünffach überbrannten Lackaufbau untersucht (s. Tabelle 5).

Tabelle 5: Haftungseigenschaften des nichtadditivierten sowie des additivierten Klarlacks eines entsprechend beschichteten Substrats in der Reparaturlackierung

10

eingesetzter Klarlack	Gitterschnitttest nach DIN EN ISO 2409 (3-fach überbrannt) / Note	Gitterschnitttest nach DIN EN ISO 2409 (5-fach überbrannt) / Note	Glanzmessung gemäß DIN EN ISO 2813
ohne Additiv (A1)	5	5	-
2 Gew.-% Additiv (A1), bezogen auf die Gesamtmenge des 2K-Klarlacks	1	1	+
4 Gew.-% Additiv (A1), bezogen auf die Gesamtmenge des 2K-Klarlacks	1	1	+

Die Glanzbestimmung dient zur Ermittlung des Oberflächenglanzes von lackierten Flächen und wird bei einem Winkel von 60° gemäß DIN EN ISO 2813 (Datum: Oktober 2012) durchgeführt. Die Beurteilung erfolgt durch Bestimmung des Glanzwerts (GU) zwischen 0 und 100. Ein Glanz kleiner 35 GU wird mit „-“, charakterisiert und ein Glanz >50 wird mit „+“ charakterisiert.

20

Patentansprüche:

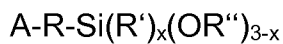
1. Lösemittelbasierter Klarlack, dadurch gekennzeichnet, dass dieser mindestens ein Additiv enthält, welches herstellbar ist durch die Umsetzung von

5

(a) mindestens einem alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester, welcher eine OH-Zahl von 30 bis 160 mg KOH/g, einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 2,5 mmol/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 3000 g/mol und ein gewichtsmittleres

10 Molekulargewicht von 2800 bis 10000 g/mol besitzt, und

(b) mindestens einem Alkoxysilan der Strukturformel (II)



15

wobei

- A eine OH-reaktive funktionelle Gruppe ist,
- R ein aliphatischer Rest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer Rest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein araliphatischer Rest mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen ist,
- der Rest R' ausgewählt ist aus der Gruppe der C₁- bis C₁₂-Alkylreste,
- R'' ein Methyl- oder Ethylrest ist, und
- x = 0 bis 2 beträgt,

25

mit der Maßgabe, dass mindestens 90 mol-% aller OH-Gruppen des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters mit einer OH-reaktiven funktionellen Gruppe A zur Reaktion gebracht worden sind,

30 und zudem die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller dieser Additive 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks beträgt.

2. Lösemittelbasierter Klarlack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller Additive 1,5 bis 7,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks beträgt.

- 5 3. Lösemittelbasierter Klarlack nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester die folgende Strukturformel (I) besitzt:



10

wobei

- die Reste R_1 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe der linearen oder cyclischen Alkylreste,
- die Reste R_2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkyl- oder Alkenylreste, wobei das Verhältnis von Alkyl- zu Alkenylresten gerade so gewählt ist, dass der alpha,omega-hydroxyfunktionalisierte Oligoester der Strukturformel (I) einen theoretischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 2,5 mmol/g besitzt
- der Index m so gewählt ist, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters der Strukturformel (I) 1000 bis 3000 g/mol beträgt.

20

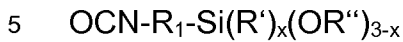
25

4. Lösemittelbasierter Klarlack nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R_1 ausgewählt sind aus der Gruppe der linearen Alkylreste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.

30

5. Lösemittelbasierter Klarlack nach mindestens einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R_2 ausgewählt sind aus der Gruppe der linearen Alkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen oder der linearen Alkenylreste mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen.

6. Lösemittelbasierter Klarlack nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkoxysilan die allgemeine Strukturformel (II.1) besitzt



wobei

- R_1 ein C_2 - bis C_{12} -Alkylrest, ein C_2 - bis C_{12} -Alkenylrest oder ein mehrfach ungesättigter C_4 - bis C_{12} -Alkylrest ist,
- 10 – der Rest R' ausgewählt ist aus der Gruppe der C_1 - bis C_{12} -Alkylreste,
- R'' ein Methyl- oder Ethylrest ist, und
- $x = 0$ bis 2 beträgt.

7. Lösemittelbasierter Klarlack nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R_1
15 ein C_2 - bis C_6 -Alkylrest ist.

8. Lösemittelbasierter Klarlack nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass $x = 0$.

20 9. Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung auf einem Substrat umfassend

(A) Aufbringen eines Basislacks,

(B) Aufbringen eines lösemittelbasierten Klarlacks nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,

25 (C) Gemeinsames Härten des Basislacks und des Klarlacks.

10. Mehrschichtlackierung herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 9.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass auf die
30 Klarlackschicht gemäß Schritt (C)

- i. eine Basislackschicht aufgebracht wird,
- ii. eine Klarlackschicht aufgebracht wird, und
- iii. die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam gehärtet werden.

12. Mehrschichtlackierung herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 11.

13. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass auf die gehärtete
5 Klarlackschicht gemäß Schritt (C) ein Dichtungsmittel aufgebracht wird.

14. Mehrschichtlackierung herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 13.

15. Verwendung mindestens eines Additivs in lösemittelbasierten Klarlacken,
10 dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv herstellbar ist durch die Umsetzung von

(a) mindestens einem alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoester, welcher
eine OH-Zahl von 30 bis 160 mg KOH/g, einen theoretischen Kohlenstoff-
Kohlenstoff-Doppelbindungsgehalt von 1 bis 2,5 mmol/g, ein zahlenmittleres
15 Molekulargewicht von 1000 bis 3000 g/mol und ein gewichtsmittleres
Molekulargewicht von 2800 bis 10000 g/mol besitzt, und

(b) mindestens einem Alkoxysilan der Strukturformel (II)

20 $A-R-Si(R')_x(OR'')_{3-x}$

wobei

- A eine OH-reaktive funktionelle Gruppe ist,
- R ein aliphatischer Rest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer
25 Rest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Rest mit 6 bis 12
Kohlenstoffatomen oder ein araliphatischer Rest mit 7 bis 18
Kohlenstoffatomen ist,
- der Rest R' ausgewählt ist aus der Gruppe der C₁- bis C₁₂-Alkylreste,
- R'' ein Methyl- oder Ethylrest ist, und
- 30 – x = 0 bis 2 beträgt,

mit der Maßgabe, dass mindestens 90 mol-% aller OH-Gruppen des alpha,omega-hydroxyfunktionalisierten Oligoesters mit einer OH-reaktiven funktionellen Gruppe A zur Reaktion gebracht worden sind,

- 5 und zudem die Summe über die gewichtsprozentualen Anteile aller dieser Additive 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des lösemittelbasierten Klarlacks beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/078249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G18/68 C08G18/71 C08G63/52 C08G63/54 C08G63/56
 C08G63/58 C08G63/91
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08G
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/045632 A1 (LOW NORBERT [DE] ET AL) 23 February 2012 (2012-02-23) paragraphs [0001], [0024]; claim 1 -----	1-15
A	EP 1 995 261 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 26 November 2008 (2008-11-26) paragraph [0001]; examples 1-3 -----	1-15

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 12 March 2015	Date of mailing of the international search report 19/03/2015
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 Bezard, Stéphane

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/078249

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012045632	A1	23-02-2012	
		CN 102395635 A	28-03-2012
		DE 102009018249 A1	11-11-2010
		EP 2421925 A2	29-02-2012
		JP 2012524673 A	18-10-2012
		KR 20120102492 A	18-09-2012
		US 2012045632 A1	23-02-2012
		WO 2010121794 A2	28-10-2010

EP 1995261	A1	26-11-2008	
		AT 483740 T	15-10-2010
		BR PI0801504 A2	17-03-2009
		CA 2631378 A1	22-11-2008
		CN 101311201 A	26-11-2008
		DE 102007023197 A1	27-11-2008
		DK 1995261 T3	31-01-2011
		EP 1995261 A1	26-11-2008
		HK 1126234 A1	21-12-2012
		JP 5575376 B2	20-08-2014
		JP 2008297545 A	11-12-2008
		KR 20080103004 A	26-11-2008
		US 2008293908 A1	27-11-2008
		US 2011130512 A1	02-06-2011
		ZA 200804370 A	27-01-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/078249

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/68 C08G18/71 C08G63/52 C08G63/54 C08G63/56 C08G63/58 C08G63/91 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2012/045632 A1 (LOW NORBERT [DE] ET AL) 23. Februar 2012 (2012-02-23) Absätze [0001], [0024]; Anspruch 1 -----	1-15
A	EP 1 995 261 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 26. November 2008 (2008-11-26) Absatz [0001]; Beispiele 1-3 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. März 2015		19/03/2015
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 Bezard, Stéphane

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/078249

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2012045632	A1	23-02-2012	
		CN 102395635 A	28-03-2012
		DE 102009018249 A1	11-11-2010
		EP 2421925 A2	29-02-2012
		JP 2012524673 A	18-10-2012
		KR 20120102492 A	18-09-2012
		US 2012045632 A1	23-02-2012
		WO 2010121794 A2	28-10-2010

EP 1995261	A1	26-11-2008	
		AT 483740 T	15-10-2010
		BR PI0801504 A2	17-03-2009
		CA 2631378 A1	22-11-2008
		CN 101311201 A	26-11-2008
		DE 102007023197 A1	27-11-2008
		DK 1995261 T3	31-01-2011
		EP 1995261 A1	26-11-2008
		HK 1126234 A1	21-12-2012
		JP 5575376 B2	20-08-2014
		JP 2008297545 A	11-12-2008
		KR 20080103004 A	26-11-2008
		US 2008293908 A1	27-11-2008
		US 2011130512 A1	02-06-2011
		ZA 200804370 A	27-01-2010
