

(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  
12. August 2010 (12.08.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/089015 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*B05D 7/00* (2006.01) *B05D 7/16* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000146

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Januar 2010 (14.01.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2009 007 630.1  
5. Februar 2009 (05.02.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RICHERT, Michael** [DE/DE]; Diemshoff 105, 48282 Emsdetten (DE). **DU-SCHEK, Wolfgang** [DE/DE]; Bockhorststr. 88, 48165 Münster (DE). **DORNBUSCH, Michael** [DE/DE]; Hebelweg 4, 58513 Lüdenscheid (DE).

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

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: COATING AGENT FOR CORROSION-RESISTANT COATINGS

(54) Bezeichnung : BESCHICHTUNGSMITTEL FÜR KORROSIONSTABILE LACKIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a multilayer coating which comprises, superposed one on top of the other in the following order, (1) at least one first base coating from base coat (A), (2) preferably a second color and/or effect base coating from base coat (B) and (3) at least one transparent coating from clear coat (C), wherein the base coat (A) forming the first base coating comprises at least one binder (a.1), at least one color and/or effect pigment (a.2) and one corrosion-inhibiting low-molecular component (a.3) having an aromatic base (GK) which has at least two monodentate potentially anionic electrodonor ligands (L1) and (L2) that are covalently bound to (GK), and/or which has substituents (SU) covalently bound to the aromatic base (GK), said substituents having at least two covalently bound monodentate potentially anionic electrodonor ligands (L1) and (L2), the ligands (L1) and (L2) being still capable of complexing once the multilayer coating is thermally cured.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Mehrschichtlackierung umfassend, in dieser Reihenfolge übereinander liegend, (1) mindestens eine erste Basislackierung aus Basislack (A), (2) bevorzugt eine zweite farb- und/oder effektgebende Basislackierung aus Basislack (B) und (3) mindestens eine transparente Lackierung aus Klarlack (C) bei welcher der die erste Basislackierung bildende Basislack (A) mindestens ein Bindemittel (a.1), mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment (a.2) und eine korrosionsinhibierende niedermolekulare Komponente (a.3) mit einem aromatischen Grundkörper (GK), welcher mindestens zwei an (GK) kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonoreigenschaft aufweist, und/oder welcher am aromatischen Grundkörper (GK) kovalent gebundene Substituenten (SU) besitzt, welche mindestens zwei kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonoreigenschaft, aufweisen, wobei die Liganden (L1) und (L2) nach der thermischen Härtung der Mehrschichtlackierung unverändert zur Komplexbildung befähigt sind, enthält.

WO 2010/089015 A1

## **Beschichtungsmittel für korrosionsstabile Lackierungen**

### **Gebiet der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungsmittel für korrosionsstabile  
5 Lackierungen, insbesondere für farb- und/oder effektgebende Mehr-  
schichtlackierungen.

### **Stand der Technik**

Moderne Krafffahrzeuge weisen gewöhnlich farb- und/oder effektgebende  
10 Mehrschichtlackierungen auf. In der Regel umfassen diese Mehrschichtla-  
ckierungen eine Elektrotacklackierung, eine Füllerlackierung, Stein-  
schlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht, eine farb- und/oder ef-  
fektgebende Basislackierung und eine Klarlackierung. Die Mehrschichtla-  
15 ckerungen werden vorzugsweise mit Hilfe sogenannter Naß-in-naß-  
Verfahren hergestellt, bei denen man auf eine getrocknete, nicht gehärtete  
Basislackschicht eine Klarlackschicht appliziert, wonach man zumindest  
Basislackschicht und Klarlackschicht gemeinsam thermisch härtet. In die-  
ses Verfahren kann auch die Herstellung der Elektrotacklackierung und  
20 der Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht  
einbezogen werden.

Dabei sind die Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder  
Funktionsschichten entscheidend für so wesentliche technologische Ei-  
genschaften wie Schlagfestigkeit und Glätte und Verlauf der Gesamtlack-  
25 ckerung. An die Qualität der Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrun-  
dierungen oder Funktionsschichten werden deshalb besonders hohe An-  
forderungen gestellt. Sie müssen auch in einfacher und hervorragend re-  
produzierbarer Weise herstellbar sein.

Die Automobilindustrie ist weiterhin bestrebt, die Trockenschichtdicken der  
Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktions-  
30 schichten zu verringern, um die Rohstoff- und Energiekosten zu senken,  
ohne dass es hierbei zu einer Verschlechterung des anwendungstechni-

schen Eigenschaftsprofils der Mehrschichtlackierungen, insbesondere zu einer Verschlechterung der UV-Stabilität, kommt.

Zur Lösung dieser Probleme haben die aus den Patentanmeldungen DE  
5 44 38 504 A1, WO 2005/021168 A1 und WO 2006/062666 A1 bekannten  
Verfahren wichtige Beiträge geleistet. Bei den Verfahren wird ein Substrat  
mit einem Elektrotauchlack beschichtet. Die resultierende Elektrotauch-  
lackschicht wird eingebrannt. Die Elektrotauchlackschicht wird mit einem  
ersten, physikalisch oder thermisch härtbaren, wäßrigen Basislack be-  
10 schichtet. Die resultierende erste Basislackschicht wird, ohne sie zuvor  
vollständig zu härten, mit einem zweiten, thermisch härtbaren, wäßrigen  
Basislack beschichtet. Die resultierende zweite Basislackschicht wird, oh-  
ne sie zuvor vollständig zu härten, mit einem Klarlack beschichtet, wo-  
durch eine Klarlackschicht resultiert. Anschließend werden die erste und  
15 zweite Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam eingebrannt.  
Der erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wäßrige Basislack enthält  
als Bindemittel mindestens ein wasserverdünnbares Polyurethanharz, ins-  
besondere acrylierte Polyurethane. Der erste Basislack kann unter ande-  
rem Titandioxid als Pigment, Talkum als Füllstoff und UV-Absorber enthal-  
20 ten. Der erste Basislack liefert eine erste Basislackierung oder Funktions-  
schicht, die bei Trockenschichtdicken  $< 35 \mu\text{m}$ , vorzugsweise von etwa 15  
 $\mu\text{m}$ , die herkömmlichen Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierun-  
gen oder Funktionsschichten ohne Verlust von wesentlichen technologi-  
schen Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen zu ersetzen vermag.  
25 Weiterhin gewährleistet der Einsatz von UV-Absorbern, insbesondere UV-  
absorbierenden Pigmenten, wie in WO 2005/021168 A1 und WO  
2006/062666 A1 beschrieben, daß die UV-Stabilität der betreffenden  
Mehrschichtlackierungen gewährleistet ist.  
Werden die vorbeschriebenen Mehrschichtlackierungen einer Belastung  
30 durch Steinschlag ausgesetzt, so treten trotz deren hoher Steinschlagbe-  
ständigkeit Abplatzungen des gesamten Schichtverbunds auf, bei wel-

chem das blanke metallische Substrat freigelegt und einem Angriff durch Korrosion ausgesetzt wird. Diese Korrosion äußert sich in Bildung von Blistern, das heißt blasenartigen Aufwerfungen der Mehrschichtlackierung, begleitet durch eine fortschreitende Vergrößerung der durch den Stein-  
5 schlag freigelegten Fläche, welche durch die korrosive Unterwanderung der Mehrschichtlackierung ausgehend von der Korrosion am blanken metallischen Substrat bedingt sind.

Es besteht daher das Bedürfnis, Beschichtungsmittel für Mehrschichtlackierungen zu entwickeln, bei welchen das durch Schlagbeanspruchung  
10 freigelegte blanke metallische Substrat durch Korrosionsschutzmittel geschützt werden, welche bereits im Schichtverbund vorhanden sind. Dabei müssen die Korrosionsschutzmittel eine einerseits ausreichend hohe Mobilität aufweisen, um zum freigelegten metallischen Substrat zu gelangen,  
15 andererseits gut im Schichtverbund eingebunden sein, um ein unnötiges Ausbluten in Feuchtezyklen durch osmotischen Druck zu verhindern.

Die in der Elektrotauchlackschicht üblicherweise verwendeten Korrosionsschutzmittel sind pigmentförmig und werden als Pigmentpasten zugegeben. Niedermolekulare Korrosionsschutzmittel können nur dann beim Ab-  
20 scheideprozeß an die Grenzfläche zwischen Substrat und Lack gelangen und somit abgeschieden werden, wenn diese eine positive Ladung tragen, wobei solche Korrosionsschutzmittel die Eigenschaften des gesamten Lack-Beckens und somit der Lackierung meistens beeinträchtigen. Pigmentförmige Korrosionsschutzmittel weisen in der Regel aufgrund ihrer  
25 Teilchengröße gar keine oder eine nur sehr geringe Mobilität auf.

In DE 103 00 751 A1 werden Beschichtungsmittel beschrieben, welche bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, Wasser und/oder Lösemittel enthalten können, die erfindungsgemäß für die direkte Beschich-  
30 tung von Metallen, insbesondere für die Beschichtung von Metallbändern, bestimmt sind, die aber auch über einer Elektrotauchlackschicht aufge-

bracht sein können. Die Beschichtungsmittel werden mit aktinischer Strahlung gehärtet und enthalten niedermolekulare organische Korrosionsschutzmittel und vorzugsweise weitere anorganische Korrosionsschutzpigmente. Neben den Korrosionsschutzmitteln und/oder -pigmenten können weiterhin Farbpigmente im Beschichtungsmittel anwesend sein. Eine Mehrschichtlackierung in der Automobilserienlackierung, wie einleitend dargestellt, wird nicht beschrieben.

Setzt man zur Beschichtung einer Elektrottauchlackschicht, insbesondere über Elektrottauchlackschichten bei der Automobilserienlackierung, ein Beschichtungsmittel ein, welches mit aktinischer Strahlung gehärtet wird, so wird die Elektrottauchlackschicht durch Photodegradation empfindlich geschädigt, was zu deutlich verminderter Haftung der Elektrottauchlackschicht und damit zu erhöhter korrosiver Unterwanderung der Schicht in Nachbarschaft zum blanken metallischen Substrat führt, wobei dies durch die vorliegende Erfindung gerade vermieden werden soll. Weiterhin sind die Applikationseigenschaften der in DE 103 00 751 A1 beschriebenen Beschichtungsmittel nur mit hohem Aufwand auf die Applikationsbedingungen einstellbar, insbesondere hinsichtlich der Rheologie, wie sie für die vorbeschriebenen Mehrschichtlackierungen in der Automobilserienlackierung notwendig sind.

### **Die Aufgabe der Erfindung**

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Beschichtungsmittel für korrosionsstabile Beschichtungen, insbesondere für farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf vorzugsweise metallischen Substraten bereitzustellen, umfassend, in dieser Reihenfolge übereinander liegend,

- (1) mindestens eine erste Basislackierung aus Basislack (A),
- (2) bevorzugt mindestens eine zweite Basislackierung aus Basislack (B) und
- (3) mindestens eine transparente Lackierung aus Klarlack (C),

vorzugsweise herstellbar durch sukzessive Applikation mindestens eines thermisch härtbaren, vorzugsweise wäßrigen Basislacks (A), bevorzugt mindestens eines thermisch härtbaren, vorzugsweise wäßrigen Basislacks (B) und mindestens eines Klarlacks (C) auf ein ungrundiertes Substrat  
5 oder vorzugsweise auf ein mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) oder besonders bevorzugt auf ein mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) zumindest teilweise beschichtetes Substrat, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen. Insbesondere sollte die erfindungsgemäße Mehrschicht-  
10 lackierung eine gute Haftung zu den benachbarten Lackschichten sowie im Besonderen eine deutlich reduzierte Korrosion nach Schlagbelastung, die durch korrosive Unterwanderung des Mehrschichtverbunds ausgehend von freigelegtem blanken metallischen Substrat ausgelöst wird, aufweisen. Desweiteren sollte die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit insbesondere mit im Basislack (A) gut einarbeitbaren Komponenten erreicht  
15 werden. Weiterhin soll der physikalisch oder thermisch härtbare, vorzugsweise wäßrige Basislack (A) in einfacher Weise auf der Basis handelsüblicher, vorzugsweise wäßriger Basislacke bereitgestellt werden können und erste Basislackierungen liefern, die selbst in einer Schichtdicke von etwa 15 µm herkömmliche Füllerlackierungen, Steinschlagschutz-  
20 grundierungen oder Funktionsschichten in vollem Umfang ersetzen können, ohne dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen, insbesondere der Steinschlagschutz und die UV-Stabilität auch nach Langzeitexposition, nachteilig beeinflusst werden.  
25 Dabei sollte das neue Verfahren in bereits vorhandenen Anlagen für die Applikation von Basislacken durch elektrostatische Spritzapplikation und pneumatische Applikation durchgeführt werden können, ohne daß hierfür Umbauten notwendig werden.

### Die erfindungsgemäße Lösung

- Demgemäß wurden eine farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung auf Substraten gefunden, umfassend, in dieser Reihenfolge übereinander liegend,
- 5 (1) mindestens eine erste farb- und/oder effektgebende Basislackierung aus Basislack (A),
  - (2) bevorzugt mindestens eine zweite farb- und/oder effektgebende Basislackierung aus Basislack (B) und
  - 10 (3) mindestens eine transparente Lackierung aus Klarlack (C),  
gefunden, vorzugsweise herstellbar durch sukzessive Applikation mindestens eines thermisch härtbaren wäßrigen Basislacks (A), mindestens eines thermisch härtbaren wäßrigen Basislacks (B) und gegebenenfalls mindestens eines Klarlacks (C) auf ein ungrundiertes oder vorzugsweise auf ein  
15 mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat oder besonders bevorzugt auf ein mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) zumindest teilweise beschichtetes Substrat und gemeinsame Härtung
    - (a) der resultierenden Naßschichten aus den Basislacken (A) und (B)  
20 und gegebenenfalls des Klarlacks (C) oder
    - (b) aus den Basislacken (A) und (B) und gegebenenfalls des Klarlacks (C) sowie gegebenenfalls der nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G),
- 25 bei welcher der Basislack (A)
  - (a.1) mindestens ein Bindemittel,
  - (a.2) mindestens ein farb- oder effektgebendes Pigment und
  - (a.3) mindestens eine korrosionsinhibierende niedermolekulare Komponente, welche einen aromatischen Grundkörper (GK) mit mindestens zwei an (GK) kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonator-Eigenschaft  
30

und/oder am aromatischen Grundkörper (GK) kovalent gebundene Substituenten (SU), welche mindestens zwei kovalent gebundene einzählige potentiell anionische Liganden (L1) und (L2) mit Elektro-

5 nendonor-Eigenschaft aufweisen, wobei die Liganden (L) bei der thermischen Härtung der Mehrschichtlackierung ihre Eigenschaft als Chelatbildner nicht verlieren,

enthält.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es für den Fachmann nicht

10 vorhersehbar, daß die Aufgaben, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lagen, die Reduktion der Blisterkorrosion bei gleichzeitig verbesserter Haftung zwischen Basislackierung aus Basislack (A) und Grundierung (G) beziehungsweise zum freien metallischen Substrat, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung gelöst werden konnten. Der erfindungsgemäß eingesetzte thermisch härtbare, wäßrige Basislack (A) konnte

15 in einfacher Weise auf der Basis handelsüblicher wäßriger Basislacke bereitgestellt werden und lieferte erste, farb- und/oder effektgebende Basislackierungen (A), die selbst in einer Schichtdicke von etwa 15 µm herkömmliche Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder

20 Funktionsschichten in vollem Umfang ersetzen konnten, ohne dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen, insbesondere der Steinschlagschutz und die UV-Stabilität auch nach Langzeitexposition, nachteilig beeinflusst wurden. Dabei konnte der wäßrige Basislack (A) in bereits vorhandenen Anlagen für die Applikation von

25 Basislacken durch elektrostatische Spritzapplikation und pneumatische Spritzapplikation durchgeführt werden, ohne dass hierfür Umbauten notwendig wurden.



## **Ausführliche Beschreibung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung und des Verfahrens zu deren Applikation**

### **Der Basislack (A)**

#### **5 Das Bindemittel (a.1) des Basislacks (A)**

Der bevorzugt thermisch härtbare und besonders bevorzugt wäßrige Basislack (A), der für die nachstehend beschriebene Mehrschichtlackierung eingesetzt wird, enthält als wesentlichen Bestandteil mindestens ein Bindemittel (a.1), welches bevorzugt funktionelle Gruppen (Gr) aufweist. Besonders bevorzugte funktionelle Gruppen (Gr) sind Hydroxyl-, Carbamat-, Epoxy-, Amino- und/oder Isocyanatgruppen, wobei Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen (Gr) ganz besonders bevorzugt sind. Dabei können prinzipiell alle thermisch härtbaren Bindemittel mit solchen Merkmalen eingesetzt werden, die für den Einsatz in organischen und/oder wäßrigen Basislacken bekannt sind.

Geeignete Bindemittel (a.1) für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln sind beispielsweise in den Patentanmeldungen DE 44 38 504 A1, EP 0 593 454 B1, DE 199 48 004 A1 , EP 0 787 159 B1 und WO 2005/021168 A1 beschrieben. Bevorzugt werden die in EP 0 593 454 B1 , EP 0 787 159 B1, DE 199 48 004 A1 und/oder WO 2005/021168 A1 beschriebenen Bindemittel eingesetzt, wobei neben diesen Bindemitteln noch weitere Bindemittel eingesetzt werden können.

25 Bevorzugt enthalten die Bindemittel (a.1) Kombinationen aus mindestens 2 Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der bevorzugt wasserverdünnbaren Polyesterharzen (a.1.1), bevorzugt wasserverdünnbaren Polyurethanharzen (a.1.2) und/oder bevorzugt wasserverdünnbaren Polyacrylatharzen (a.1.3).

Besonders bevorzugt werden als Komponente (a.1.1) die in EP 0 593 454 B1, Seite 8, Zeile 3 bis Seite 9, Zeile 42 beschriebenen wasserverdünnbaren Polyesterharze eingesetzt. Solche Polyesterharze (a.1.1) sind erhältlich, indem

- 5 (a.1.1.1) Polyole oder ein Gemisch von Polyolen und  
(a.1.1.2) Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäureanhydride oder ein Gemisch aus Polycarbonsäure und/oder Polycarbonsäureanhydriden zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 20 bis 70, vorzugsweise 25 bis 55 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und einer  
10 Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 30 bis 200, vorzugsweise 45 bis 100 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil umgesetzt werden.

Die für die Herstellung der wasserverdünnbaren Polyesterharze (a.1.1) bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.1.1) sind in EP 0 593 454 B1  
15 auf Seite 8, Zeilen 26 bis 51, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.1.2) in EP 0 593 454 B1 auf Seite 8, Zeile 52, bis Seite 9, Zeile 32 beschrieben. Die Herstellung der Polyesterharze (a.1.1) und deren Neutralisation sind in EP 0 593 454 B1 auf Seite 9, Zeilen 33 bis 42, beschrieben.

20

Besonders bevorzugt werden als Komponente (a.1.2) die in EP 0 593 454 B1, Seite 5, Zeile 42 bis Seite 8, Zeile 2 beschriebenen wasserverdünnbaren Polyurethanharze eingesetzt. Solche Polyurethanharze (a.1.2) sind erhältlich, indem

- 25 (a.1.2.1) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen,  
(a.1.2.2) ein Polyisocyanat oder ein Gemisch aus Polyisocyanaten,  
(a.1.2.3) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte  
30 Gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen,

- (a.1.2.4) gegebenenfalls mindestens eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 600 Dalton oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und
- (a.1.2.5) gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber
- 5 Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Polyoxyalkylengruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen
- miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird. Das solchermaßen hergestellte
- 10 Polyurethanharz weist bevorzugt eine Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 10 bis 60 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und eine Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 150 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil auf.
- 15 Die für die Herstellung der wasser verdünnbaren Polyurethanharze (a.1.2) bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.2.1) sind in EP 0 593 454 B1 auf Seite 6, Zeilen 6 bis 42, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.2.2) in EP 0 593 454 B1 auf Seite 6, Zeile 43, bis Seite 7, Zeile 13, wobei ganz besonders bevorzugt Polyisocyanate auf Basis Isophorondiisocyanat und Tetramethylxyloldiisocyanat eingesetzt werden, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.2.3) in EP 0 593 454 B1 auf Seite 7, Zeilen 14 bis 30, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.2.4) in EP 0 593 454 B1 auf Seite 7, Zeilen 31 bis 53, und die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.2.5) in EP 0 593 454 B1 auf Seite 7, Zeile 54 bis
- 20 58, beschrieben. Die Herstellung der Polyurethanharze (a.1.1) und deren Neutralisation sind in EP 0 593 454 B1 auf Seite 7, Zeile 59, bis Seite 8, Zeile 2, beschrieben.
- Als Komponente (a.1.3) können wasser verdünnbare Polyacrylatharze eingesetzt werden, wie sie beispielweise in EP 0 593 454 B1 beschrieben werden. Bevorzugt werden als Komponenten (a.1.3) wasser verdünnbare
- 30

Polyacrylatharze, die in Gegenwart von Polyurethan-Präpolymeren (a.1.3.1) hergestellt werden, die gegebenenfalls Einheiten mit polymerisierbaren Doppelbindungen aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden wasser-  
5 verdünnbare polyurethanmodifizierte Polyacrylate (a.1.3) gemäß der EP 0 787 159 B1 eingesetzt.

Solche wasserverdünnbaren polyurethanmodifizierten Polyacrylate (a.1.3) sind in einer bevorzugten Ausführungsform erhältlich, indem in einer ersten Stufe in Gegenwart einer Lösung eines Polyurethan-Präpolymeren  
10 (a.1.3.1), welches im wesentlichen keine polymerisierbaren Doppelbindungen aufweist, ein Gemisch aus

(a.1.3.a.1) einem im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus (Meth)acrylsäureestern, (a.1.3.a.2) einem ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens  
15 eine Hydroxylgruppe pro Molekül aufweist und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und (a.1.3.a.3) einem im wesentlichen carboxylgruppenfreien von (a.1.3.a.1) und (a.1.3.a.2) verschiedenen Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren polymerisiert wird, wobei das Polyurethan-Präpolymer  
20 (a.1.3.1) kein vernetztes Polyurethanharz ist, wobei anschließend in einer zweiten Stufe nach Zugabe eines Gemischs aus

(a.1.3.b.1) einem mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen  
25 Monomeren und

(a.1.3.b.2) einem im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, weiter polymerisiert wird nachdem mindestens 80 Gew.-% der in der ersten Stufe zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind, und

in einer abschließenden Stufe nach Beendigung der Polymerisation das polyurethanmodifizierte Polyacrylat (a.1.3) neutralisiert wird und anschließend in Wasser dispergiert wird.

Die monomeren Komponenten (a.1.3.a.1), (a.1.3.a.2), (a.1.3.a.3),

- 5 (a.1.3.b.1) und (a.1.3.b.2) werden in Art und Menge so ausgewählt, daß das aus den vorgenannten Komponenten erhaltene Polyacrylatharz eine Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 20 bis 100 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und eine Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 150 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil aufweist. Die  
10 bevorzugten Gewichtsanteile der vorgenannten Komponenten sind in EP 0 787 159 B1 auf Seite 3, Zeilen 4 bis 6, beschrieben.

Die für die Herstellung der wasserverdünnbaren polyurethanmodifizierten Polyacrylatharze (a.1.3) bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.1)

- 15 sind in EP 0 787 159 B1 auf Seite 3, Zeile 38, bis Seite 6, Zeile 13, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.a.1) in EP 0 787 159 B1 auf Seite 3, Zeilen 13 bis 20, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.a.2) in EP 0 787 159 B1 auf Seite 3, Zeilen 21 bis 33, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.a.3) in EP 0 787 159 B1 auf Seite  
20 3, Zeilen 34 bis 37, die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.b.1) in EP 0 787 159 B1 auf Seite 6, Zeilen 33 bis 39, und die bevorzugt eingesetzten Komponenten (a.1.3.b.2) in EP 0 787 159 B1 auf Seite 6, Zeilen 40 bis 42 beschrieben.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden wasserverdünnbare polyurethanmodifizierte Polyacrylate (a.1.3), die in Gegenwart von Polyurethan-Präpolymeren (a.1.3.1) hergestellt werden, die Einheiten mit polymerisierbaren Doppelbindungen aufweisen, eingesetzt. Solche Ppropfmischpolymerisate und deren Herstellung sind beispielsweise aus  
30 EP 0 608 021 A1, DE 196 45 761 A1, DE 197 22 862 A1, WO 98/54266 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 522 420 A2 und DE 100 39 262 A1 bekannt.

Dabei werden vorzugsweise als wasserverdünnbare polyurethanmodifizierte Polyacrylate (a.1.3) auf Basis von Pfropfmischpolymerisaten solche eingesetzt, wie sie in DE 199 48 004 A1 beschrieben sind. Dabei wird die Polyurethanpräpolymer -Komponente (a.1.3.1) hergestellt, indem man

- 5 (1) mindestens ein Polyurethanpräpolymer, das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, mit
- (2) mindestens einem Addukt, das erhältlich ist, indem man mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat und mindestens eine Verbindung, enthaltend mindestens zwei isocyanatreaktive funktionelle
- 10 Gruppen, zur Reaktion bringt,
- so miteinander umsetzt, dass mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe im Addukt verbleibt.

Die bevorzugten in obigem Schritt (1) eingesetzten Polyurethanpräpolymere werden in DE 199 48 004 A1, Seite 4, Zeile 19, bis Seite 8, Zeile 4, beschrieben. Die bevorzugten in obigem Schritt (2) eingesetzten Addukte

15 werden in DE 199 48 004 A1, Seite 8, Zeile 5, bis Seite 9, Zeile 40 beschrieben. Bevorzugt wird die Pfropfmischpolymerisation, wie in DE 199 48 004 A1, Seite 12, Zeile 62, bis Seite 13, Zeile 48, beschrieben, mit den in DE 199 48 004 A1, Seite 11, Zeile 30, bis Seite 12, Zeile 60, beschriebenen Monomeren durchgeführt. Zur Verwendung in dem erfindungsgemäß einzusetzenden, wässrigen Basislack (A) wird das Pfropfmischpolymerisat (a.1.3), partiell oder vollständig neutralisiert, wodurch ein Teil oder alle der potenziell anionischen Gruppen, d. h. der Säuregruppen, in anionische Gruppe umgewandelt werden. Geeignete Neutralisationsmittel sind

20 aus der DE 44 37 535 A1, Seite 6, Zeilen 7 bis 16, oder der DE 199 48 004 A1, Seite 7, Zeilen 4 bis 8, bekannt.

Der Gehalt an Bindemittel (a.1) im Basislack (A) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise

30 liegt der Gehalt an (a.1) im Basislack (A), bezogen auf den Festkörper

des Basislacks (A), bei 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere bei 15 bis 85 Gew.-%.

### **Das Pigment (a.2) des Basislacks (A)**

- 5 Der Basislack (A) enthält mindestens ein farb- oder effektgebendes Pigment (a.2). Vorzugsweise kann das Pigment (a.2) aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden, fluoreszierenden und phosphoreszierenden Pigmenten, insbesondere aus der Gruppe, bestehend
- 10 aus organischen und anorganischen, farbgebenden, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden Pigmenten, oder deren Mischungen ausgewählt werden. Ganz besonders bevorzugt weist das Pigment (a.2) UV-absorbierende Bestandteile auf.
- 15 Beispiele geeigneter Effektpigmente, die auch farbgebend sein können, sind Metallplättchenpigmente, wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen, sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpig-
- 20 mente auf der Basis von Eisenoxid, die Farbtöne von Rosa bis Braunrot aufweisen oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmerpigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente
- 25 DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311 A1, EP 0 264 843 A1, EP 0 265 820 A1, EP 0 283 852 A1, EP 0 293 746 A1, EP 0 417 567 A1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.
- 30 Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente wie Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie

Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramarin grün, Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder  
5 Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

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

15

Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite 567 »Titandioxid-  
20 Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52, »Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-Pigmente«, verwiesen.

Beispiele für fluoreszierende und phosphoreszierende Pigmente (Tages-  
25 leuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

Der Gehalt an den Pigmenten (a.2) im Basislack (A) kann sehr breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Intensität der Effekte, insbesondere der optischen Effekte, und/oder dem Buntton, der oder die eingestellt werden soll oder sollen.  
30



Vorzugsweise sind die Pigmente (a.2) im Basislack (A) in einer Menge von 0,5 bis 60, bevorzugt 0,5 bis 45, besonders bevorzugt 0,5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 35 und insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des Basislacks (A), enthalten.

5

Bevorzugt werden die Pigmente (a.2) zur Erleichterung der Einarbeitbarkeit in den Basislack (A) mit mindestens einem vorstehend beschriebenen Bestandteil des Bindemittels (a.1) angerieben. Besonders bevorzugt wird die vorstehend beschriebene Komponente (a.1.2) des Bindemittels (a.1)

10 zur Anreibung eingesetzt.

Besonders bevorzugt enthält der Basislack (A) mindestens ein UV-Strahlung absorbierendes Pigment (a.2.1). Vorzugsweise werden die UV-Strahlung absorbierenden Pigmente (a.2.1) aus der Gruppe, bestehend

15 aus Titandioxid-Pigmenten und Ruß-Pigmenten, ausgewählt.

Der Gehalt an UV-Strahlung absorbierenden Pigmenten, insbesondere an Titandioxid- und/oder Ruß-Pigmenten (a.2.1) im Basislack (A) kann variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem Grad der Transmission der UV-Strahlung, der durch die weitere

20 ren Pigmente im Basislack (A) und/oder in den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung hervorgerufen wird. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Titandioxid-Pigment (a.2.1) im Basislack (A) be-

zogen auf den Festkörper des Basislacks (A), bei 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere bei 0,5 bis 40 Gew.-%. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Ruß-

25 Pigment (a.2.1) im Basislack (A), bezogen auf den Festkörper des Basislacks (A), bei 0,005 bis 5 Gew.-%, insbesondere bei 0,01 bis 2 Gew.-%

### **Die korrosionsinhibierende Komponente (a.3) des Basislacks (A)**

Die korrosionsinhibierende Komponente (a.3) weist einen aromatischen

30 Grundkörper (GK) mit mindestens zwei an (GK) kovalent gebundenen ein-zähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendo-

nor-Eigenschaft, wobei sich die Liganden (L1) und (L2) am aromatischen Grundkörper (GK) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung befinden, und/oder mit mindestens einem am aromatischen Grundkörper (GK) kovalent gebundenen Substituenten (SU), welcher mindestens zwei kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonator-Eigenschaft, wobei sich die Liganden (L1) und (L2) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung am Substituenten (SU) befinden, aufweisen, auf, wobei die Liganden (L) eine gute Haftung auf dem metallischen Substrat ermöglichen und mit den bei der Korrosion des Substrats freigesetzten Metallionen Chelate bilden können (zu „Chelaten“ vergleiche Römpp Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2005, Kapitel „Chelate“), und wobei die Liganden (L) bei der thermischen Härtung der Mehrschichtlackierung ihre Eigenschaft als Chelatbildner nicht verlieren und vorzugsweise vom Grundkörper (GK) in nur untergeordneten Anteilen, insbesondere in Anteilen von weniger als 25 mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der Liganden (L) abspalten.

Die Liganden (L) hemmen durch Komplexierung und/oder Belegung der Metalloberfläche die Korrosion durch Reduktion der für die Korrosion frei zugänglichen Anteil der Metalloberfläche und/oder bewirken eine Verschiebung des elektrochemischen Potentials der an der Metalloberfläche gebildeten Halbzelle. Ferner kann die Komponente (a.3) zusätzlich durch eine Pufferwirkung die für die Korrosion notwendige Verschiebung des pH-Werts des wässrigen Medium an der Grenzfläche zum Metall unterdrücken.

25

Bevorzugte aromatische Grundkörper (GK) für die Komponente (a.3) sind C6- bis C14-Aromaten, wie insbesondere Benzole und Naphthaline, und Heteroaromaten mit 5 bis 10 Atomen im aromatischen System, wie insbesondere Pyridine, Pyrimidine, Pyrazole, Pyrrole, Thiophene, Furane, Benzimidazole, Benzthiazole, Benztriazole, Benzoxazole, Chinoline, Isochinoline, Indane, Indene, Benzpyrone, sowie besonders bevorzugt Triazine,

30

beziehungsweise Kombinationen der vorgenannten Grundkörper, wobei ein erster Grundkörper (GK1) einen oder weitere Grundkörper (GKn) als Substituenten aufweisen kann.

5 Die Liganden (L1) sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxyl-, Thiol- und/oder Aminogruppen sowie Ether- und/oder Thioethergruppen, wobei sich insbesondere in 1,2-Stellung, 1,3-Stellung und/oder 1,4-Stellung bevorzugt als Liganden (L2) weitere Gruppen mit freien Elektronenpaaren, wie insbesondere Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogruppen  
10 und/oder Carbonyl-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen und/oder Heteroatome am Grundkörper (GK), wie insbesondere Stickstoff- und Sauerstoffatome, und/oder Carben- und/oder Acetylengruppen befinden.

Weiterhin bevorzugt sind am aromatischen Grundkörper (GK) kovalent gebundene Substituenten (SU), welche mindestens zwei kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1), ausgewählt aus  
15 der Gruppe der Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogruppen sowie Ether- und/oder Thioethergruppen, und als Liganden (L2) weitere Gruppen mit freien Elektronenpaaren, wie insbesondere Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogruppen und/oder Carbonyl-, Thiocarbonyl- und/oder Iminogruppen,  
20 aufweisen wobei sich die Liganden (L1) und (L2) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung am Substituenten (SU) befinden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die vorgenannten Liganden (L1) und (L2) in 1,2-Stellung, 1,3-Stellung und/oder 1,4-Stellung sowohl am aromatischen Grundkörper (GK) als  
25 auch am Substituenten (SU) angeordnet.

Besonders bevorzugte Komponenten (a.3) sind in 1,2-Stellung mit Carbonylgruppen substituierte Aniline oder insbesondere Phenole und/oder Thiophenole, die gegebenenfalls weitere Substituenten aufweisen können  
30 oder Aromaten mit Alkoxy substituenten, welche in 2- oder 3-Stellung eine weitere Hydroxy- oder Mercaptogruppe tragen, wie ganz besonders be-

vorzugt gegebenenfalls substituierte 2-Methoxyphenole oder -thiophenole, welche noch eine Aldehydgruppe oder Ketogruppe in 3- oder 4-Stellung aufweisen können, gegebenenfalls substituierte 2-Hydroxyphenylmethylketone oder 2-Mercaptophenylmethylketone, oder  
5 gegebenenfalls substituierte Triphenyltriazine, welche an mindestens einem Phenylsubstituenten einen Alkoxyrest tragen, welcher in 2- oder 3-Stellung eine weitere Hydroxy- oder Mercaptogruppe trägt.

Die Komponente (a.3) kann, wenn notwendig, in bekannter Weise  
10 hydrophil modifiziert werden. Hierfür werden insbesondere zusätzliche ionische und/oder nichtionische Substituenten am Grundkörper (GK) und/oder am Substituenten (SU) eingeführt. Insbesondere sind dies im Falle zusätzlicher anionischer Substituenten Phenolat-, Carboxylat-, Phosphonat- oder Phosphat-, Thiolat-, Sulfonat- und/oder Sulfatgruppen,  
15 im Falle zusätzlicher kationischer Substituenten Ammonium-, Sulfonium und/oder Phosphoniumgruppen, sowie im Falle zusätzlicher nichtionischer Gruppen oligo- oder polyalkoxylierte, besonders bevorzugt ethoxylierte, Substituenten, wobei diese Substituenten auch als zusätzliche Liganden (Ln) fungieren können.

20

Die Komponente (a.3) ist im Basislack (A) in Mengen von 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks (A), enthalten.

#### 25 **Die weiteren Bestandteile und die Herstellung des Basislacks (A)**

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält der Basislack (A) eine Talkum-Komponente (a.4). Der Gehalt an Talkum (a.4) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt an (a.4), bezogen auf den Festkörper des  
30 Basislacks (A), bei 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-%.

Darüber hinaus kann der Basislack (A) mindestens einen üblichen und bekannten Zusatzstoff (a.5) in wirksamen Mengen enthalten. Vorzugsweise wird der Zusatzstoff (a.5) oder werden die Zusatzstoffe (a.5) aus der Gruppe, bestehend aus verschiedenen Vernetzungsmitteln; aus von den  
5 Bindemitteln (a.1) verschiedenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln; aus von den Komponenten (a.2) bis (a.4) verschiedenen, organischen und anorganischen, farbigen, transparenten, opaken, organischen und anorganischen Pigmenten, Füllstoffen und Nanopartikeln, organischen Lösemitteln, Trockenstoffen, Antiabsetzmitteln, UV-Absorbern,  
10 Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netzmitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, Filmbildehilfsmitteln, sowie rheologiesteuern- den Additiven und Flammschutzmitteln ausgewählt.

Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (a.5) werden in der deutschen Patent-  
15 anmeldung DE 199 48 004 A 1, Seite 14, Zeile 32, bis Seite 17, Zeile 5, beschrieben, wobei bevorzugt Aminoplastharze als überwiegende oder alleinige Vernetzungsmittel im Basislack (A) in den in DE 199 48 004 A1, Seite 16, Zeilen 6 bis 14, beschriebenen Mengen von 0,1 bis 30, bevor-  
zugt 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen  
20 auf das Gesamtgewicht des Basislacks (A), enthalten sind.

Methodisch weist die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschich-  
tungsmittels keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt vorzugsweise  
durch das Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile und  
Homogenisieren der resultierenden Mischungen mit Hilfe üblicher und be-  
25 kannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie insbesondere Rührkessel,  
Rührwerksmühlen, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer,  
Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidi-  
zer.

### 30 **Die Applikation der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung**

Zwar kann die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung mit Hilfe aller üblichen und bekannten Methoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsstoffen appliziert werden, für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtlackierungen ist es aber von Vorteil, wenn der

5 Basislack (A) mit Hilfe der elektrostatischen Spritzapplikation (ESTA), vorzugsweise mit Hochrotationsglocken, appliziert wird. Vorzugsweise wird der Basislack (A) in einer solchen Naßschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung der resultierenden Lackschicht aus dem Basislack (A) eine

10 Trockenschichtdicke von 6 bis 25  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 7 bis 20  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 8 bis 18  $\mu\text{m}$ , resultiert.

In dem bevorzugten Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen wird der Basislack (A) sofort mit dem thermisch härtbaren, bevorzugt wäßrigen Basislack (B) beschichtet. Besonders bevorzugt wird die Basis-

15 lackschicht aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zuerst abgelüftet oder getrocknet, dabei aber nicht oder nur partiell gehärtet, und anschließend mit dem thermisch härtbaren, bevorzugt wäßrigen Basislack (B) beschichtet.

20 Vorzugsweise handelt es sich bei dem thermisch härtbaren, wäßrigen Basislack (B) um einen üblichen und bekannten wäßrigen Basislack, wie er beispielsweise aus der Patentanmeldung WO 2005/021168, Seite 24, Zeilen 11 bis 28 bekannt ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält

25 der wäßrige Basislack (B) wie der Basislack (A) die Komponente (a.3) in Mengen von 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Basislacks (B).

Zwar kann der Basislack (B) mit Hilfe aller üblichen und bekannten Me-

30 thoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsstoffen appliziert werden, für das erfindungsgemäße Verfahren ist es aber von Vorteil, wenn er

mit Hilfe der ESTA Hochrotation appliziert wird. Vorzugsweise wird er in einer solchen Naßschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung der resultierenden Basislacksschicht (B) eine Trockenschichtdicke von 4 bis 25  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 5 bis 15  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 6 bis 10  $\mu\text{m}$ , resultiert.

- 5 Vorzugsweise werden wird der Basislack (A) und der Basislack (B) mit einer solchen Naßschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung eine Gesamt-Trockenschichtdicke von Basislack (A) und Basislack (B) von insgesamt 10 bis 50  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 12 bis 35  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 14 bis 28  $\mu\text{m}$ , resultiert.

10

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen werden durch sukzessive Applikation des Basislacks (A), bevorzugt mindestens eines thermisch härtbaren, vorzugsweise wäßrigen Basislacks (B) und mindestens eines Klarlacks (C)

- 15 (i) auf ein ungrundiertes Substrat,  
 (ii) vorzugsweise auf ein mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat oder  
 (iii) besonders bevorzugt auf ein mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat

20 und gemeinsame Härtung

- (a) der resultierenden Naßschichten aus dem Basislack (A), dem Basislack (B) und dem Klarlack (C) oder  
 (b) der resultierenden Naßschichten aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, dem Basislack (B) und dem Klarlack (C) sowie  
 25 aus gegebenenfalls der nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G)

hergestellt.

Verfahren dieser Art sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 38 504 A 1, Seite 4, Zeile 62, bis Seite 5, Zeile 20, und Seite

30 5, Zeile 59, bis Seite 6, Zeile 9, sowie aus der deutschen Patentanmel-

dung DE 199 48 004 A 1, Seite 17, Zeile 59, bis Seite 19, Zeile 22, und Seite 22, Zeilen 13 bis 31, i. V. m. Tabelle 1, Seite 21, bekannt.

Bei dem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird die Beschichtung aus dem Basislack (A) oder bevorzugt dem Basislack (B) sofort mit dem Klarlack (C) beschichtet. Oder sie wird zuerst abgelüftet oder getrocknet, dabei aber nicht oder nur partiell gehärtet, und anschließend mit dem Klarlack (C) beschichtet.

Bei dem Klarlack (C) handelt es sich um einen transparenten, insbesondere optisch klaren, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff. Als Klarlacke (C) kommen alle üblichen und bekannten Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke oder UV-härtbaren Klarlacke in Betracht. Der für das erfindungsgemäße Verfahren ausgewählte Klarlack (C) wird mit Hilfe der üblichen und bekannten Applikationsverfahren, die an den Aggregatzustand (flüssig oder pulverförmig) des Klarlacks (C) angepasst sind, appliziert. Geeignete Klarlacke und Verfahren zu deren Applikation sind beispielsweise aus der Patentanmeldung WO 2005/021168, Seite 25, Zeile 27, bis Seite 28, Zeile 23 bekannt.

Die Substrate können aus den unterschiedlichsten Materialien und Kombinationen von Materialien aufgebaut sein. Vorzugsweise bestehen sie zumindest teilweise aus Metallen, wobei räumlich neben den metallischen Substraten Kunststoffsubstrate angeordnet sein können, wie dies beispielsweise bei Kunststoffanbauteilen, die mit der Metallkarosse zusammengefügt werden, der Fall sein kann.

Ganz besonders bevorzugt sind die Substrate aus Metallen, insbesondere aus Stählen aufgebaut.

Die Substrate können die unterschiedlichsten Verwendungszwecke haben. Vorzugsweise handelt es sich bei den Substraten um Karosserien



von Kraftfahrzeugen, insbesondere PKW, Motorräder, Lastwagen und Omnibusse, und Teile hiervon; industrielle Kleinteile; Coils, Container und Gegenstände des täglichen Bedarfs. Insbesondere handelt es sich bei den Substraten um Karosserien von PKW und Teilen hiervon.

5

Als Grundierungen (G) können an sich alle bekannten anorganischen und/oder organischen Grundierungen, insbesondere für Metall oder Kunststoff, verwendet werden. Vorzugsweise werden übliche und bekannte Elektrotauchlackierungen als Grundierungen (G) verwendet. Die Elektrotauchlackierungen (G) werden in üblicher und bekannter Weise aus elektrophoretisch, insbesondere kathodisch, abscheidbaren Elektrotauchlacken hergestellt. Die resultierenden Elektrotauchlacksschichten (G) werden vorzugsweise vor der Applikation des Basislacks (A) thermisch gehärtet. Sie können aber auch lediglich getrocknet und dabei nicht oder nur partiell gehärtet werden, wonach sie gemeinsam mit den übrigen Schichten aus erfindungsgemäßem Beschichtungsmittel, bevorzugt Basislack (B) und Klarlack (C) gehärtet werden.

Bei dem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren werden die applizierten Schichten aus Basislack (A), Basislack (B) und Klarlack (C) gemeinsam thermisch gehärtet. Sofern der Klarlack (C) auch noch mit aktinischer Strahlung härtbar ist, erfolgt noch eine Nachhärtung durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Sofern die Grundierung (G) noch nicht gehärtet ist, wird sie in diesem Verfahrensschritt mit ausgehärtet.

25

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit, auch als Ablüften bezeichnet, zwischen und nach dem Auftrag gegebenenfalls der Grundierung, des Basislacks (A), des Basislacks (B) sowie abschließend des Klarlacks (C) erfolgen. Die Ruhezeit kann eine Dauer von 30 Sekunden bis 2 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde und insbesondere 1 bis 45 Minuten haben. Sie dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung

30

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

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen  
10 in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Eine weitere bevorzugte Härtungsmethode ist die Härtung mit nahem Infrarot (NIR-Strahlung). Besonders bevorzugt wird ein Verfahren angewandt, bei dem der Bestandteil Wasser rasch aus den Naßschichten entfernt wird. Geeignete Verfahren  
15 dieser Art werden beispielsweise von Roger Talbert in Industrial Paint & Powder, 04/01, Seiten 30 bis 33, »Curing in Seconds with NIR«, oder in Galvanotechnik, Band 90 (11), Seiten 3098 bis 3100, »Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekundentakt von Flüssig- und Pulverlacken«, beschrieben.

20 Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 170, besonders bevorzugt 60 bis 165 und insbesondere 80 bis 150 °C während einer Zeit von 1 Minute bis zu 2 Stunden, besonders bevorzugt 2 Minuten bis zu 1 Stunde und insbesondere 3 bis 45 Minuten.

25 Die resultierenden Lackierungen sind von hervorragender Automobilqualität. Sie weisen neben einer hervorragenden Steinschlagfestigkeit eine ausgezeichnete Haftung auf der Grundierung (G) und zu den nachfolgenden Lackschichten sowie im Besonderen eine herausragende Beständigkeit gegen korrosive Unterwanderung und daraus resultierender Blister-  
30 korrosion der Mehrschichtverbunde in der Nachbarschaft blanker Stellen, wie sie insbesondere durch Steinschlag erzeugt werden, auf.

## Beispiele

### Herstellbeispiel 1: Wäßrige Polyesterharzlösung (a.1.1)

Aus 898 Gew.-Teilen Neopentylglykol, 946 Gew.-Teilen Hexan-1,6-diol,  
5 570 Gew.-Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid, 2107 Gew.-Teile einer  
oligomeren Fettsäure (Pripol<sup>®</sup>1012, Firma Uniqema, Dimerengehalt min-  
destens 97 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 1 Gew.-%, Monomeren-  
gehalt höchstens Spuren) und 946 Gew.-Teile Trimellithsäureanhydrid  
wurde in einem gängigen Lösemittel der Polyester (a.1.1) mit einer Säure-  
10 zahl nach DIN EN ISO 3682 von 32 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil und  
einer Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 beträgt 72 mg KOH / g nicht-  
flüchtigen Anteil hergestellt, in deionisiertes Wasser eingebracht und mit  
Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,6 und mit weiterem deioni-  
sierten Wasser auf einen Anteil nichtflüchtiger Bestandteile von 60,0  
15 Gew.-%, eingestellt.

### Herstellbeispiel 2.1: Erste wäßrige Polyurethandispersion (a.1.2.1)

Aus 2017 Gew.-Teilen Hexan-1,6-diol, 1074 Gew.-Teilen Isophthalsäure  
und 3627 Gew.-Teilen einer oligomeren Fettsäure (Pripol<sup>®</sup>1012, Firma  
20 Uniqema, Dimerengehalt mindestens 97 Gew.-%, Trimerengehalt höchst-  
ens 1 Gew.-%, Monomerengehalt höchstens Spuren) wurde in einem  
gängigen Lösemittel ein Polyestervorprodukt mit einer Säurezahl nach  
DIN EN ISO 3682 von 3 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und einer Hydro-  
xylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 73 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil  
25 hergestellt und auf einen nichtflüchtigen Anteil von 73,0 Gew.-% einge-  
stellt. 1891 Gew.-Teile des Polyestervorprodukts wurden in einem gängi-  
gen Lösemittel mit 113 Gew.-Teilen Dimethylolpropionsäure, 18 Gew.-  
Teilen Neopentylglykol und 517 Gew.-Teilen Isophorondiisocyanat erhitzt  
und die Reaktion wurde bis zu einem Isocyanatgehalt von 0,8 Gew.-%,  
30 bezogen auf die Gesamteinwaage, durchgeführt. Danach wurden 50  
Gew.-Teile Trimethylolpropan zugegeben und gerührt bis keine freien Iso-

cyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das Polyurethan mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 25 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil wurde in deionisiertes Wasser eingebracht, das Lösemittel entfernt und mit weiterem deionisiertem Wasser sowie mit Dimethylethanolamin auf  
5 einen pH-Wert von 7,2 und auf einen Anteil nichtflüchtiger Bestandteile von 27,0 Gew.-%, eingestellt.

**Herstellbeispiel 2.2: Zweite wäßrige Polyurethandispersion (a.1.2.2)**

Aus 1173 Gew.-Teilen Neopentylglykol, 1329 Gew.-Teilen Hexan-1,6-diol,  
10 2469 Gew.-Teilen Isophthalsäure und 1909 Gew.-Teilen einer oligomeren Fettsäure (Pripol<sup>®</sup>1012, Firma Uniqema, Dimerengehalt mindestens 97 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 1 Gew.-%, Monomerengehalt höchstens Spuren) wurde in einem gängigen Lösemittel ein Polyestervorprodukt mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 3 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und einer Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 75 mg KOH  
15 / g nichtflüchtigen Anteil hergestellt und auf einen nichtflüchtigen Anteil von 74,0 Gew.-% eingestellt. 2179 Gew.-Teile des Polyestervorprodukts wurden in einem gängigen Lösemittel mit 137 Gew.-Teilen Dimethylolpropionsäure, 24 Gew.-Teilen Neopentylglykol und 694 Gew.-Teilen m-  
20 Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI; TMXDI<sup>®</sup> (Meta), Firma Cytec Ind.) erhitzt und die Reaktion wurde bis zu einem Isocyanatgehalt von 1,35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, durchgeführt. Danach wurden 111 Gew.-Teile Trimethylolpropan zugegeben und gerührt bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das Polyurethan mit einer  
25 Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 25 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil wurde in deionisiertes Wasser eingebracht, das Lösemittel entfernt und mit weiterem deionisiertem Wasser sowie mit Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,4 und auf einen Anteil nichtflüchtiger Bestandteile von 31,5 Gew.-%, eingestellt.

**Herstellbeispiel 3: Wäßrige Dispersion eines polyurethanmodifizierten Polyacrylats (a.1.3)**

Aus 922 Gew.-Teilen Neopentylglykol, 1076 Gew.-Teilen Hexan-1,6-diol, 1325 Gew.-Teilen Isophthalsäure und 3277 Gew.-Teilen einer oligomeren

5 Fettsäure (Pripol<sup>®</sup>1012, Firma Uniqema, Dimerengehalt mindestens 97 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 1 Gew.-%, Monomergehalt höchstens Spuren) wurde in einem gängigen Lösemittel ein Polyestervorprodukt mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 3 mg KOH/g nichtflüchtigen Anteil und einer Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 von 78 mg KOH

10 / g nichtflüchtigen Anteil hergestellt und auf einen nichtflüchtigen Anteil von 73,0 Gew.-% eingestellt. 4085 Gew.-Teile des Polyestervorprodukts wurden in einem gängigen Lösemittel mit 186 Gew.-Teilen Neopentylglykol und 1203 Gew.-Teilen m-Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI<sup>®</sup> (Meta), Firma Cytec Ind.) erhitzt und die Reaktion wurde bis zu einem Isocyanatgehalt von 1,65 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, durchgeführt. Danach wurden 214 Gew.-Teile Diethanolamin (2,2'-

15 Iminobisethanol) zugegeben und gerührt bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das Polyurethanvorprodukt mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 0,1 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil und einer Hydroxylzahl nach DIN EN ISO 4629 betrug 49 mg KOH / g

20 nichtflüchtigen Anteil wurde mit einem gängigen Lösemittel auf einen nichtflüchtigen Anteil von 59,5 Gew.-%, eingestellt. In Gegenwart von 1017 Gew.-Teilen des Polyurethanvorprodukts wurde in einer ersten Stufe in einem gängigen Lösemittel eine Mischung aus 1369 Gew.-Teilen n-

25 Butylacrylat, 919 Gew.-Teilen Hydroxyethylacrylat, 581 Gew.-Teilen Cyclohexylmethacrylat und 509 Gew.-Teilen Styrol unter Verwendung gängiger Initiatoren für die radikalische Polymerisation polymerisiert. Danach wurde in einer zweiten Stufe eine Mischung aus 273 Gew.-Teilen n-

30 Butylacrylat, 184 Gew.-Teilen Hydroxyethylacrylat, 116 Gew.-Teilen Cyclohexylmethacrylat, 225 Gew.-Teilen Acrylsäure und 102 Gew.-Teilen Styrol unter Verwendung gängiger Initiatoren für die radikalische Polymerisa-

tion polymerisiert. Das polyurethanmodifizierte Polyacrylat mit einer Säurezahl nach DIN EN ISO 3682 von 33,5 mg KOH / g nichtflüchtigen Anteil wurde in deionisiertes Wasser eingebracht und mit Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,4 und auf einen Anteil nichtflüchtiger Bestandteile von 35,5 Gew.-%, eingestellt.

#### **Herstellbeispiel 4: Die Herstellung des Basislacks (A)**

15,0 Gew.-Teile einer Paste eines synthetischen Natrium-Aluminium-Silikates mit Schichtstruktur der Firma Laporte (3%-ig in Wasser) wurden mit 25,0 Gew.-Teilen der wäßrigen Dispersion des Polyurethans (a.1.2.1) gemäß Herstellbeispiel 2.1, 3,0 Gew.-Teilen der wäßrigen Lösung des Polyesterharzes (a.1.1) gemäß Herstellbeispiel 1, 3,3 Gew.-Teilen Butylglykol, 4,8 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel 327 der Fa. Cytec), 0,3 Gew.-Teilen einer Neutralisationslösung (Dimethylethanolamin 10% -ig in Wasser), 4,0 Gew.-Teilen der Dispersion des polyurethanmodifiziertem Polyacrylates (a.1.3) gemäß Herstellbeispiel 3, 2,7 Gew.-Teilen Isopropanol, 2,4 Gew.-Teilen Ethylhexanol, 0,6 Gew.-Teilen Katalysator Nacure 2500 (para-Toluolsulfonsäure 25% in Isopropanol), 10 Gew.-Teilen einer Rußpaste (Anreibung von 10% Flammruß in der wäßrigen Dispersion des Polyurethans (a.1.2.2) gemäß Herstellbeispiel 2.2), 14 Gew.-Teilen einer Weißpaste (Anreibung von 50% Titandioxid in der wäßrigen Dispersion des Polyurethans (a.1.2.2) gemäß Herstellbeispiel 2.2), 5,4 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser, 1,2 Gew.-Teilen einer 1:1 Mischung eines Polyurethanverdickers (Nopco DSX 1550 der Fa. Henkel) mit Butylglycol, 6,3 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser und 2,0 Gew.-Teilen Korrosionsinhibitor (a.3.x) vermischt, wobei folgende Verbindungen zum Einsatz kamen:

(a.3.1.): 2-Hydroxyacetophenon (Hersteller Fa. Merck)

30 (a.3.2.): Vanillin (3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyd, Hersteller Fa. Merck)

(a.3.3.): Tinuvin 400 (N,N'-Bis(2,4-dimethyl)phenyl-N''-2-Methyl-4-glycerinyl-3-dodecanyl-Triazin, Hersteller Fa. Ciba)

Anschließend wird der Basislack mit einem handelsüblichen Rheomat auf  
5 Spritzviskosität 90-100 mPas /1000 s<sup>-1</sup> eingestellt.

### **Beispiele 1 bis 3: Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen und deren Prüfung**

Für die Beispiele 1 bis 3 wurde der Basislack (A) gemäß Herstellbeispiel 4  
10 enthaltend korrosionsinhibierende Stoffe (a.3.1) bis (a.3.3), ein wäßriger Basislack (B) (Metallic-Wasserbasislack Black Sapphire der Fa. BASF Coatings AG), enthaltend ebenfalls die jeweilige Komponente (a.3.1) bis (a.3.3) in einem Anteil von 2 Gew.-%, bezogen auf den Basislack (B), und ein handelsüblicher Einkomponenten-Klarlack (C) (Protect 2 der Fa. Du-  
15 pont) verwendet.

Für das Vergleichsbeispiel V 1 wurde der Basislack (A) gemäß Herstellbeispiel 4 sowie der vorstehende Basislack (B) (Metallic-Wasserbasislack Black Sapphire der Fa. BASF Coatings AG) jeweils ohne Komponente (a.3.x) verwendet.

20

Als Substrate wurden Prüftafeln aus verzinkten Stahl der Abmessungen 20 x 20 cm, die mit einer üblichen und bekannten Elektrotauchlackierung als Grundierung (G) mit einer Trockenschichtdicke von 20 µm beschichtet waren, verwendet.

25

Bei den Beispielen 1 bis 3 sowie beim Vergleichsbeispiel V1 wurden zunächst der Basislack (A) gemäß Herstellbeispiel 5 durch elektrostatische Spritzapplikation (ESTA) in einer solchen Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 15 µm resultierte.

30 Die resultierende Schicht aus dem Basislack (A) wurde während 4 Minuten abgelüftet und anschließend mit dem wäßrigen Basislack (B) durch

pneumatische Spritzapplikation in einer solchen Naßschichtdicke beschichtet, daß nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 7 µm resultierte. Die Lackschichten aus Basislack (A) und Basislack (B) wurden während 10 Minuten bei 80 °C getrocknet. Danach wurde der Klarlack (C) in einer solchen Naßschichtdicke appliziert, daß nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 40 µm resultierte. Die Klarlackschicht (C) wurde während 5 Minuten abgelüftet. Anschließend wurden die Schichten aus Basislack (A), Basislack (B) und Klarlack (C) in einem Umluftofen während 30 Minuten bei 130 °C ausgehärtet.

10

Die Haftung der Schicht aus Basislack (A) zu der darunterliegenden Grundierung (G) sowie zu der darüberliegenden Schicht aus Basislack (B) ist ausgezeichnet.

15 Der Schädigung der Prüftafeln (Steinschlagsimulation) erfolgte nach folgendem Verfahren:

Die frisch lackierten Prüflinge mussten nach dem letzten Lackiervorgang mindestens 48 Stunden bei Raumtemperatur ruhen, bevor sie beschossen wurden.

20 Der Beschuss der lackierten Prüflinge erfolgte mit einem Steinschlagprüfgerät Typ 508 der Fa. Erichsen gemäß DIN 55996-1. Auf das Durchgangsrohr des Steinschlagprüfgerätes wurde ein Aluminiumrohr (Innendurchmesser von 3,4 cm, einer Länge von 26,3 cm oben sowie 27,8 cm unten und einem Abstand von 2,0 – 2,3 cm zum Prüfkörper (die Länge des Rohrabschnittes ist dem jeweiligen Steinschlagprüfgerät anzupassen) gesetzt, um den Beschuss gezielt und definiert auf eine begrenzte kreisrunde Fläche zu richten. Beschossen wurde mit 50 g Hartgussstrahlmittel Diamant 4-5 mm der Fa. Eisenwerk Würth GmbH Bad Friedrichshall bei einem Druck von 2 bar. Um die Beschusszeit auf etwa 10 Sekunden zu strecken, gab man das Strahlmittel entsprechend langsam in das laufende  
30 Steinschlaggerät.



Nach der Belastung in der Steinschlagsimulation wurden die Proben einem Klimawechseltest KWT nach VDA-Prüfblatt 621-415 (Februar 1982) unterworfen, wobei die Prüflinge 15 Wochenzyklen durchliefen und wobei  
5 1 Wochenzyklus folgendermaßen strukturiert war:

Montag:

Salzsprühnebelprüfung nach DIN ISO 9227

Dienstag bis Freitag:

Konstantklima bei 40 °C nach DIN ISO 6270-2KK

10 Samstag und Sonntag:

Regeneration bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte

Die korrosionsbedingte Zuwachsrate der ursprünglich durch den Steinschlag geschädigten Fläche wurde bildanalytisch ermittelt. Nach 9 Wo-  
15 chen wurde die wochenmittlere Zuwachsrate errechnet.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Man erkennt, daß beim Einsatz der erfindungsgemäßen Komponenten (a.3) eine deutliche Reduktion des korrosionsbedingten Zuwachses der geschädigten Fläche  
20 bei den in der Steinschlagsimulation belasteten Proben resultiert.

Tabelle 1: Ergebnisse der Klimawechseltests (KWT)

Komponente (a.3)		KWT: Zuwachs der geschädigten Fläche in % pro Woche
(a.3.1)	2-Hydroxyacetophenon	1,700
(a.3.2)	Vanillin	1,300
(a.3.3)	Tinuvin 400	1,200
Vergleichsbeispiel	-	2,300

## Patentansprüche

1. Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung umfassend, in dieser Reihenfolge übereinander liegend,
    - 5 (1) mindestens eine erste Basislackierung aus Basislack (A),
    - (2) bevorzugt eine zweite farb- und/oder effektgebende Basislackierung aus Basislack (B) und
    - (3) mindestens eine transparente Lackierung aus Klarlack (C)dadurch gekennzeichnet, daß der die erste Basislackierung bildende Basislack (A)
    - 10 (a.1) mindestens ein Bindemittel,
    - (a.2) mindestens ein farb- oder effektgebendes Pigment und
    - (a.3) mindestens eine korrosionsinhibierende niedermolekulare Komponente mit einem aromatischen Grundkörper (GK),
      - 15 welcher mindestens zwei an (GK) kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonator-Eigenschaft aufweist, und/oder welcher am aromatischen Grundkörper (GK) kovalent gebundene Substituenten (SU) besitzt, welche mindestens zwei kovalent gebundenen einzähnigen potentiell anionischen Liganden (L1) und (L2) mit Elektronendonator-Eigenschaft, aufweisen, wobei die Liganden (L1) und (L2) nach der thermischen Härtung der Mehrschichtlackierung unverändert zur Komplexbildung befähigt sind,
      - 20
  - 25 enthält.
2. Mehrschichtlackierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich bei der Komponente (a.3) die Liganden (L1) und (L2) am aromatischen Grundkörper (GK) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung befinden, und/oder daß sich die Liganden (L1) und (L2) am Substituenten (SU) mit Elektronendonator-Eigenschaft, wobei sich
    - 30

die Liganden (L1) und (L2) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung zueinander befinden.

3. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, da-  
5 durch gekennzeichnet,  
daß der Grundkörper (GK) für die Komponente (a.3) ausgewählt ist  
aus der Gruppe C6- bis C14-Aromaten, wie insbesondere Benzole  
und Naphthaline, und Heteroaromaten mit 5 bis 10 Atomen im aro-  
matischen System, wie insbesondere Pyridine, Pyrimidine, Pyrazo-  
10 le, Pyrrole, Thiophene, Furane, Benzimidazole, Benzthiazole,  
Benztriazole, Benzoxazole, Chinoline, Isochinoline, Indane, Indene,  
Benzpyrone, sowie besonders bevorzugt Triazine, wobei ein erster  
Grundkörper (GK1) einen oder weitere Grundkörper (GKn) als Sub-  
stituenten aufweisen kann.
- 15
4. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet,  
daß die Liganden (L1) ausgewählt sind aus der Gruppe der Hydro-  
xy-, Thiol- und/oder Aminogruppen sowie Ether- und/oder Thi-  
20 oethergruppen, und daß sich insbesondere in 1,2-Stellung, 1,3-  
Stellung und/oder 1,4-Stellung bevorzugt als Liganden (L2) weitere  
Gruppen mit freien Elektronenpaaren, wie insbesondere Hydroxy-,  
Thiol- und/oder Aminogruppen und/oder Carbonyl-, Thiocarbonyl-  
und/oder Iminogruppen und/oder Heteroatome am Grundkörper  
25 (GK), wie insbesondere Stickstoff- und Sauerstoffatome, und/oder  
Carben- und/oder Acetylengruppen befinden,  
und/oder daß am aromatischen Grundkörper (GK) kovalent gebun-  
dene Substituenten (SU) angeordnet sind mit Liganden (L1) aus-  
gewählt aus der Gruppe der Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogrup-  
30 pen sowie Ether- und/oder Thioethergruppen und mit Liganden (L2)  
weitere Gruppen mit freien Elektronenpaaren, wie insbesondere

Hydroxy-, Thiol- und/oder Aminogruppen und/oder Carbonyl-, Thio-carbonyl- und/oder Iminogruppen, wobei sich die Liganden (L1) und (L2) bevorzugt in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung am Substituenten (SU) befinden.

5

5. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Basislack (A) ein wäßriger Basislack ist.

10 6. Mehrschichtlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Bindemittel (a.1) Kombinationen aus mindestens 2 Komponenten ausgewählt aus bevorzugt wasserverdünnbaren Polyesterharzen (a.1.1), bevorzugt wasserverdünnbaren Polyurethanharzen  
15 (a.1.2) und/oder bevorzugt wasserverdünnbaren Polyacrylatharzen (a.1.3) eingesetzt werden.

7. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, umfassend  
(1) mindestens eine erste Basislackierung aus Basislack (A)  
20 gemäß den Ansprüchen 1 bis 6,  
(2) bevorzugt eine zweite farb- und/oder effektgebende Basislackierung aus Basislack (B) und  
(3) mindestens eine transparente Lackierung aus Klarlack (C) durch Applikation der Basislacke (A) und (B) und gegebenenfalls  
25 des Klarlacks (C)  
(i) auf ein ungrundiertes Substrat,  
(ii) vorzugsweise auf ein mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat oder  
30 (iii) besonders bevorzugt auf ein mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat

und gemeinsame Härtung der Naßschichten aus Basislack (A), Basislack (B) und gegebenenfalls Klarlack (C) sowie gegebenenfalls der ungehärteten Grundierung (G).

- 5 8. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Basislacke (A) und (B) mit einer solchen Naßschichtdicke appliziert werden, dass nach der Härtung eine gemeinsame Trockenschichtdicke des Basislacks (A) und des Basislacks (B) von  
10 insgesamt 10 bis 50 µm resultiert.
9. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Basislack (A) mit einer solchen Naßschichtdicke appliziert  
15 wird, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke des Basislacks (A) von 6 bis 25 µm resultiert.
10. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen nach einem der Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß der Basislack (B) mit einer solchen Naßschichtdicke appliziert wird, daß nach der Härtung eine Trockenschichtdicke des Basislacks (B) von 4 bis 25 µm resultiert.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/000146

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. B05D7/00 B05D7/16  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**B05D**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**EPO-Internal**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 38 504 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 2 May 1996 (1996-05-02) cited in the application the whole document -----	1,7

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 document 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

**29 April 2010**

Date of mailing of the international search report

**10/05/2010**

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

**Brothier, J**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2010/000146

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4438504	A1	02-05-1996	AT 188495 T 15-01-2000
			BR 9509440 A 26-10-1999
			WO 9613537 A1 09-05-1996
			EP 0788523 A1 13-08-1997
			ES 2143656 T3 16-05-2000
			JP 3834599 B2 18-10-2006
			JP 10507791 T 28-07-1998
			US 6221949 B1 24-04-2001
			ZA 9508889 A 20-05-1996

---



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/000146

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. B05D7/00 B05D7/16 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) B05D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 38 504 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 2. Mai 1996 (1996-05-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,7
<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" älteres Dokument, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. April 2010		10/05/2010
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  Brothier, J

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/000146

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4438504	A1	02-05-1996	AT 188495 T 15-01-2000
			BR 9509440 A 26-10-1999
			WO 9613537 A1 09-05-1996
			EP 0788523 A1 13-08-1997
			ES 2143656 T3 16-05-2000
			JP 3834599 B2 18-10-2006
			JP 10507791 T 28-07-1998
			US 6221949 B1 24-04-2001
			ZA 9508889 A 20-05-1996

---