PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09D 175/06, 5/36, B05B 15/12

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/35350

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. December 1995 (28.12.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00767

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juni 1995 (19.06.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 21 172.4	20. Juni 1994 (20.06.94)	DE
195 04 947.0	15. Februar 1995 (15.02.95)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BOLLIG & KEMPER KG [DE/DE]; Vitalisstrasse 14, D-50827 Köln (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HILLE, Hans-Dieter [DE/DE]; In der Schlade 24, D-51467 Bergisch Gladbach (DE).

(74) Anwalt: EGGERT, Hans-Gunther; Räderscheidtstrasse 1, D-50935 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: WATER-DILUTABLE STONE IMPACT PROTECTION PAINT AND COMPENSATION PAINT, THEIR USE AND PROCESSES FOR THEIR PRODUCTION

(54) Bezeichnung: WASSERVERDÜNNBARER STEINSCHLAGSCHUTZLACK UND KOMPENSATIONSLACK, IHRE VERWENDUNG UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to the preparation of a water-dilutable stone impact protection and of a compensation paint and its use and processes for their production, especially in the automobile industry. The water-dilutable stone impact protection paint contains 20 to 60 wt % binder and 2 to 10 wt % pigments and possibly uncoagulated overspray of water-soluble base paints and the compensation paint contains 40 to 80 wt % binder.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Bereitstellung eines wasserverdünnbaren Steinschlagschutzlackes und Kompensationslackes, sowie ihre Verwendung und Verfahren zur deren Herstellung, insbesondere in der Automobilindustrie, wobei der wasserverdünnbare Steinschlagschutzlack 20 bis 60 Gew.-% Bindemittel und 2 bis 10 Gew.-% Pigmente und gegebenenfalls nicht koaguliertes Overspray von wasserlöslichen Basislacken enthält bzw. der Kompensationslack 40 bis 80 Gew.-% Bindemittel enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Wasserverdünnbarer Steinschlagschutzlack und Kompensationslack, ihre Verwendung und Verfahren zu deren Herstellung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Bereitstellung eines wasserverdünnbaren Steinschlagschutzlackes und Kompensationslackes, sowie ihre Verwendung und Verfahren zur deren Herstellung, insbesondere in der Automobilindustrie.

Ein wesentliches Problem bei der Lackierung von Oberflächen, insbesondere von Automobilkarosserien, ist die Steinschlagfestigkeit der gesamten Lackierung. Die Steinschlagfestigkeit wird bei konventionellen Lackierungen im wesentlichen durch die auf der Elektrocoat-Schicht befindliche und etwa 30 - 40 µm dicke Füllerschicht bestimmt, die einerseits die rauhe Oberfläche der Rohkarosserie für die nachfolgende Decklackierung glättet, kleinere Unebenheiten ausfüllt und hauptsächlich einen Schutz gegen mechanische Angriffe (Steinschlagschutzfunktion) bietet.

Eine konventionelle Autolackschicht nach dem sogenannten „Basislack-Klarlack-Verfahren" besteht beispielsweise aus insgesamt vier Schichten. Diese vier Schichten werden nacheinander, in getrennten Lackieranlagen aufgetragen. Die erste, direkt auf dem Autoblech befindliche Schicht ist die Elektrocoat-Schicht, die durch Elektrotauchlackierung - hauptsächlich kathodische Tauchlackierung (KTL) - zwecks Korrosionsschutz aufgebracht wird. Bei der Elektrotauchlackierung entsteht verfahrensbedingt kein Overspray.
Die zweite, auf der Elektrocoat-Schicht befindliche und etwa 30 - 40 µm dicke Schicht ist die sogenannte Füllerschicht, die einerseits die rauhe Oberfläche der Rohkarosserie für die nachfolgende Decklackierung glättet, kleinere Unebenheiten ausfüllt und hauptsächlich einen Schutz gegen mechanische Angriffe (Steinschlagschutzfunktion) bietet. Diese Schicht wird größtenteils durch elektrostatische Applikation eines Einbrennlackes, beispielsweise mit elektrostatischen Hochrotati-

onsglocken und anschließendem Einbrennvorgang bei Temperaturen über 160 °C erzeugt.
Die dritte, auf der Füllerschicht befindliche Schicht ist die Basislackschicht, die durch entsprechende Pigmente der Karosserie die gewünschte Farbe gibt. Der wasserlösliche Basislack wird mit herkömmlichen Spritzverfahren aufgetragen.
Die vierte und oberste, auf der Basislackschicht befindliche Schicht ist die Klarlackschicht, die ebenfalls wie die Basislackschicht durch konventionelle Spritzverfahren aufgetragen wird und einerseits der Karosserie den gewünschten Glanz gibt und andererseits den Basislack vor Umwelteinflüssen (UV-Strahlung, Salzwasser etc.) schützt.

Ziel der Erfindung ist es, einen Steinschlagschutzlack bereitzustellen, der die von der Automobilindustrie vorgeschriebenen Tests erfüllt und gleichzeitig die Funktion des herkömmlichen Füllers oder die Funktion des herkömmlichen Füllers und der herkömmlichen Basislackschicht gleichzeitig ersetzt; ferner die Bereitstellung eines Kompensationslackes, der in Mischung mit handelsüblichen Basislacken die von der Automobilindustrie vorgeschriebenen Tests erfüllt und gleichzeitig die Funktion des herkömmlichen Füllers oder die Funktion des herkömmlichen Füllers und der herkömmlichen Basislackschicht gleichzeitig ersetzt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen wasserverdünnbaren Steinschlagschutzlack gelöst, der 20 bis 60 Gew.-% Bindemittel und 2 bis 10 Gew.-% Pigmente, sowie durch einen wasserverdünnbaren Kompensationslack, der 40 bis 80 Gew.-% Bindemittel enthält. Der Kompensationslack kann zusätzlich bis zu 20 Gew.-% Pigmente enthalten.

Unter Pigmenten versteht man gemäß der vorliegenden Erfindung im Anwendungsmedium praktisch unlösliche, anorganische oder organische, bunte oder unbunte Farbmittel, wie sie beispielsweise im „Glasurit-Handbuch Lacke und Farben", 11. Aufl., Curt R. Vincentz

Verlag, Hannover 1984, S. 97 - 108 beschrieben sind, also auch Ruß, Titandioxid, Effektpigmente wie Aluminiumbronzen und Glimmerpigment und viele andere mehr.

Unter Bindemittel versteht man hier und im folgenden solche Stoffe, die gleiche oder verschiedenartige Stoffe miteinander verbinden, insbesondere die nichtflüchtigen Anteile eines Lackes ohne Pigment und Füllstoff, aber einschließlich Weichmachern, Trockenstoffen und anderen nichtflüchtigen Additiven, vorzugsweise die wasserverträglichen, filmbildenden Harze, wie beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und Acrylatharze und viele mehr, wie sie beispielsweise im „Glasurit-Handbuch Lacke und Farben", loc. cit. S. 19 - 96 oder in H. Wagner, H.F. Sarx „Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag München 1972 beschrieben sind.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt das Verhältnis von Bindemittel zu Pigmenten beim wasserverdünnbaren Steinschlagschutzlack zwischen 5 : 1 und 12 : 1 bzw. zwischen 10 : 1 und 15 : 1 beim wasserverdünnbaren Kompensationslack.

Sofern der wasserverdünnbare Steinschlagschutz- oder Kompensationslack Pigmente enthält, kann dieses Pigment ein Effektpigment, insbesondere eine Aluminiumbronze sein.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Bindemittel des erfindungsgemäßen Steinschlagschutz- oder Kompensationslackes ein wasserverträgliches blockiertes Isocyanat, ein Polyurethan-, Polyester- und/oder Melaminharz.

Dieses Polyesterharz hat in einer weiteren erfindungsgemäßen Form ein mittleres Molekulargewicht von 5.000 bis 10.000; weist genügend Carboxylgruppen auf, die dem Polyesterharz nach einer Neutralisation mit Basen ausreichend wasserverdünnbare Eigenschaften verleihen; und enthält funktionelle Gruppen, insbesondere Hydroxyl-Gruppen, durch die das Polyesterharz vernetzungsfähig gemacht wird.

Das Polyesterharz kann eine OH-Zahl zwischen 20 und 80, insbesondere zwischen 30 und 60 und eine Säurezahl zwischen 10 und 50, insbesondere zwischen 15 und 35, aufweisen.
Seine Glasübergangstemperatur (Tg) kann zwischen -20 und +30 °C liegen.
In einer weiteren Ausführung ist der Polyester insbesondere ein Polykondensationsprodukt eines Diols mit einer Dicarbonsäure in Gegenwart einer mehr als 2 funktionelle Gruppen enthaltenden Komponente.
Das Diol kann aus der Gruppe von 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester (HPN), perhydriertem Bisphenol-A, Trimethylolpropan und Trimethylolpropanmonoallylether ausgewählt sein.
Die Dicarbonsäure kann aus der Gruppe von Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, oder deren möglichen Anhydriden, insbesondere aus der Gruppe der dimeren Fettsäuren, ausgewählt sein.
Die mehr als 2 funktionelle Gruppen enthaltende Komponente kann ein Triol, eine Tricarbonsäure, eine Monohydroxydicarbonsäure, insbesondere eine Dihydroxymonocarbonsäure, vorzugsweise Trimellithsäure, Trimethylolpropan und Dimethylolpropionsäure sein.

Die besten Eigenschaften können mit Bindemitteln erzielt werden, die nach dem Einbrennen Elastomer-Charakter aufweisen. Das können bestimmte Polyurethane sein, bei denen durch segmentierten Aufbau eine bestimmte Folge von Weich- und Hartsegmenten eingestellt wird. Bevorzugte Bindemittel sind weiche Polyesterharze mit hohem Molekulargewicht und hoher Hydroxyfunktionalität, die durch Polykondensation von Dimerfettsäuren mit Polyalkoholen, vorzugsweise Dialkoholen, erhalten werden und deren Verzweigungsstellen durch trifunktionelle (Hydroxy)carbonsäuren erzeugt werden. Diese Polyesterharze werden auch mit blockierten Polyisocyanaten oder Melaminharzen als Vernetzern eingesetzt.

Desweiteren kann der wasserverdünnbare Steinschlagschutz- oder Kompensationslack zusätzlich organische Lösemittel und Additive enthalten.

Unter dem Begriff Lösemittel versteht man solche organischen Stoffe, die andere auf physikalischem Wege in Lösung bringen kann wie beispielsweise niedere Alkohole, Glykolether, niedere Ketone, insbesondere die mit Wasser in weiten Bereichen mischbaren organischen Lösemittel wie Butanol, Isopropanol, Methylethylketon und viele mehr, wie sie beispielsweise im „Glasurit-Handbuch Lacke und Farben", loc. cit. S. 117 - 138 beschrieben sind.

Als Additive bezeichnet man Stoffe, die anderen, insbesondere flüssigen Stoffen in kleinen Mengen zugesetzt werden, um deren Eigenschaften in gewünschter Weise zu verändern oder deren Verarbeitung zu erleichtern. Hierzu zählen Glanz-, Netz-, Trocken-, Absetzverhinderungs-, Antiausschwimm-, Antihaut-, Verlaufs-, Trenn- und Gleitmittel sowie UV-Absorber, Biozide, Weichmacher, Antistatika, Stabilisatoren, Antioxidantien, Antiozonantien, Füllstoffe, Viskositätsverbesserer Alterungsschutzmittel, Detergentien, Dispergiermittel, Entschäumer, Erhärtungsbeschleuniger, Erhärtungsverzögerer oder Trockenstoffe, wie sie beispielsweise im „Glasurit-Handbuch Lacke und Farben", loc. cit. S. 113 - 117 beschrieben sind.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung eines wasserverdünnbaren Steinschlagschutzlackes zur Lackierung von Automobilkarosserien mit einer Elektrotauch-Grundierung, einer zweiten, sogenannten Füllerschicht, einer dritten Schicht aus einem wasserlöslichen Basislack und einer Klarlack-Deckschicht, wobei die Füllerschicht durch eine Steinschlagschutzschicht aus dem Steinschlagschutzlack in einer Dicke von 10 bis 20 µm ersetzt ist.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird der wasserverdünnbare Steinschlagschutzlack zur Lackierung von Automobilkarosserien mit einer Elektrotauch-Grundierung, einer Steinschlag-

schutzschicht aus dem Steinschlagschutzlack in einer Dicke von 10 bis 20 µm und einer Klarlack-Deckschicht verwendet.

Der wasserverdünnbare Kompensationslack wird erfindungsgemäß in Mischung mit einem handelsüblichen Basislack zur Lackierung von Automobilkarosserien mit einer Elektrotauch-Grundierung, einer zweiten, sogenannten Füllerschicht, einer dritten Schicht aus einem wasserlöslichen Basislack und einer Klarlack-Deckschicht verwendet, wobei die Füllerschicht durch ein Gemisch aus wasserverdünnbarem Kompensationslack und handelsüblichem Basislack in einer Dicke von 10 bis 20 µm ersetzt ist.
Gemäß einer weiteren Form der Erfindung wird der wasserverdünnbare Kompensationslack in Mischung mit einem handelsüblichen Basislack zur Lackierung von Automobilkarosserien mit einer Elektrotauch-Grundierung, einer Schicht aus dem Gemisch aus wasserverdünnbarem Kompensationslack und handelsüblichem Basislack in einer Dicke von 10 bis 20 µm und einer Klarlack-Deckschicht verwendet.

Der Kompensationslack dient somit zur Konditionierung des Basislakkes, d.h. er verleiht einem herkömmlichen Basislack Steinschlagschutz- und Füllereigenschaften, so daß der Basislack entweder nur die Füllerschicht ersetzt (Vierschichten-Aufbau) oder die Füller- und Basislackschicht gleichzeitig ersetzt (Dreischichten-Aufbau).
Diese Konditionierung stellt insbesondere die Haftung der Steinschlagschutzschicht so ein, daß bei einer starken, von außen auf die gesamte Lackierung einwirkenden mechanischen Belastung, die ohne die erfindungsgemäße Schicht bei Verwendung einer Drei-Schicht-Lackierung (also ohne Füller-Schicht) zum Abplatzen der Elektrocoat-Schicht führen würde, die Haftung zur Elektrocoat-Schicht derart eingestellt ist, daß sich einerseits die Steinschlagschutzschicht zwar von der Elektrocoat-Schicht löst, aber letztere nicht mit vom Karosserieblech reißt, andererseits die Abplatzungen möglichst klein sind. Letzteres kann erreicht werden durch Zusätze, die die Rückprallelastizität des Stein-

schlagschutzlackes gezielt erhöhen. Mit Rückprallelastizität ist die Eigenschaft gemeint, durch die ein mechanischer Impuls (Steinschlag) durch eine elastische Deformation aufgefangen wird. Dadurch wird eine Verletzung des Materials verhindert.

Zur Überprüfung der diesem Steinschlagschutzlack oder eines durch den Kompensationslack konditionierten Basislackes durch die vorgegebene Belastbarkeit der entsprechenden Schicht zugrundegelegten Eigenschaft gibt es verschiedene Methoden, die zwar auf das spezielle Anwendungsgebiet hin angepaßt wurden, aber alle darauf abzielen, daß die mechanische Einwirkung möglichst genau reproduziert werden kann. So gibt es beispielsweise in der Automobilindustrie vorgeschriebene Tests, die versuchen, den Steinschlag durch das Auftreffen einer Kugel (Mercedes-Benz AG, Lackprüfungsgerät mit Kugelstoßprüfgerät bei Temperaturen von -20 bis +50 °C, einem Kugeldurchmesser, wahlweise von 2 bis 4 mm und einer Schußgeschwindigkeit von 50 bis 300 km/h) oder eines meißelartigen Prüfkörpers (Test VDA 621-428 der BMW-AG) auf die fertig lackierte Oberfläche bei genau definierten Temperaturen (Raumtemperatur und -20 °C) und weiteren, genau definierten Parametern zu simulieren.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der wasserverdünnbare Steinschlagschutzlack Overspray von wasserlöslichen Basislacken, insbesondere aus Kabinenabwassers.

Als Overspray bezeichnet man den Lacküberschuß, der beim Lackierungsprozeß durch Spritzauftragungsverfahren nicht auf das zu lackierende Werkstück trifft, sondern mit der Abluft zusammen aus der Lakkierzone entfernt wird, um beispielsweise in einer Naßauswaschung in das Auswaschwasser der Spritzkabinen - im folgenden Kabinenabwasser genannt - geführt zu werden, um die in dem Overspray enthaltenen Lackkomponenten auszuwaschen.

Ein großes Problem, das bei Lackierungen im allgemeinen auftritt, sind die Abfälle, insbesondere Lackschlämme. Lackschlämme entstehen durch das Entfernen der größtenteils nicht wasserlöslichen Lackkomponenten aus dem Kabinenabwasser durch Koagulation, damit das nach der Sedimentation oder Abtrennung des Lackschlammes zurückgewonnene Kabinenabwasser aus Umweltschutzgründen im Kreislauf gefahren werden kann.

Angesichts der hohen Kosten der Entsorgung ist die lackherstellende und -verarbeitende Industrie immer stärker daran interessiert, neue Wege zu beschreiten, um derartige Abfälle zu vermeiden. Hierzu gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Zum einen versucht man, durch Anwendung spezieller und immer ausgefeilterer Lackiermethoden, praktisch kein Overspray entstehen zu lassen. Hierunter fallen Lackierungsverfahren mittels Fluten, Gießen, Tauchen, Walzen, Coil-Coating, Elektrotauchen o. dgl. Zum anderen versucht man, das Overspray, wie es beispielsweise beim Spritzlackieren immer zwangsläufig entsteht, wieder zu verwenden. Der Auftragungswirkungsgrad liegt bei diesen Spritzverfahren (Luft-, Airless-, Airmixzerstäubung etc.) zur Zeit zwischen 20 - 80 %, d.h. nur 20 - 80 % des verspritzten Lacks treffen auf das zu lackierende Werkstück auf, der Rest fällt als Overspray an.

Ein herkömmlicher, wasserlöslicher Basislack besteht in der Regel aus

5	bis	15	Gew.% Pigmenten,
10	bis	20	Gew.% Bindemitteln,
0	bis	20	Gew.% organischen Lösemitteln,
0	bis	5	Gew.% Additiven,
40	bis	85	Gew.% Wasser.

Eine besonders großes Problem ist die Wiederverwendung des Basislack-Oversprays. Da in einem Automobilwerk aus logistischen Gründen die Karosserien nicht in den verschiedenen Farben reihenweise gespritzt werden (also nicht nach dem Schema: Montags nur schwarze, Dienstags nur weiße, Mittwochs nur rote Karosserien etc.),

sondern in einer Stunde mehrere Farbtöne, erhält man im Kabinenabwasser immer eine wechselnde Menge an wasserlöslichen Basislack-Overspray verschiedener Farben. Daher hat das Kabinenabwasser eine unansehnliche, von schlammig-braun bis dreckig-grau changierende Farbe. Das schließt eine direkte Rückführung dieser Komponenten zu dem aufzutragendem Basislack, wie sie in der DE-OS 42 13 671 vorgeschlagen wird, aus.

Bis heute werden in allen großen Autokarosserielackieranlagen die Overspray enthaltenden Kabinenabwässer durch Koagulierungsmittel in einen Lackschlamm überführt. Früher wurde dieser Lackschlamm auf Deponien gebracht, was inzwischen durch die Gesetzgebung verboten ist. Daher wird heutzutage dieser Koagulat- bzw. Lackschlamm, der immer noch etwa 50 Gew.% Wasser enthält, nach Entfernung der Hauptmenge des Wassers, Trocknung im Drehrohrofen und Mahlen zu Granulat oder Pulver aufgearbeitet und einer Verwertung außerhalb des Lackkreislaufes zugeführt. Hierunter versteht man im Falle des Granulats eine Entsorgung durch sog. „thermische Verwertung“ - also Sondermüllverbrennung. Die gewonnenene Energie wiegt aber weder den Materialverlust, noch den Verfahrens- und Investitionsaufwand auf.

Eine stoffliche Verwertung des Oversprays aus Kabinenabwasser im Sinne einer Rückführung in den Spritzvorgang, also einer Verwertung auf höherer Wertstufe, ist nur bei der Verarbeitung von Wasserlacken möglich. Als Wasserlacke werden solche Systeme bezeichnet, die neben den bekannten Lackkomponenten in Wasser dispergierbare Bindemittel enthalten und deren hauptsächliches Lösemittel Wasser ist. Bei dem Einsatz von Wasserlacken in Spritzauftragungsverfahren besteht die Möglichkeit, das Overspray in dem Kabinenabwasser derart niederzuschlagen, daß keine Koagulation entsteht. Dadurch wird das Kabinenabwasser zu einem stark verdünnten Wasserlack, den man durch geeignete Verfahren vom überschüssigen Wasser befreien kann, um ihn wieder als Lack zu verwenden. So beschreibt die DE-OS

42 13 671 ein Verfahren zur Rückgewinnung des Oversprays von wäßrigen Überzugsmitteln beim Spritzauftrag in wasserberieselten Spritzkabinen mittels Ultrafiltration, durch die das aufkonzentrierte Kabinenabwasser (Retentat) auf einen Festkörperanteil von bis zu 35 Gew.% angereichert werden kann. Die DE-OS 42 07 425 beschreibt ein Verfahren zur Lack-Overspray-Rückgewinnung von wäßrigen Lakken bei Spritzapplikationen durch Ultrafiltration mit anschließender Elektrophorese. Weitere Verfahren zur Rückgewinnung von Wasserlack-Oversprays sind in der DE-OS 34 28 300, CH-OS 1656/59, DE-OS 41 33 130 und DE-OS 42 02 539 beschrieben.

Es hat auch Überlegungen gegeben, das Kabinenabwasser solange im Kreislauf zu fahren, bis eine Konzentration von Wasserlack im Kabinenabwasser erreicht ist, die eine direkte Verwendung des Kabinenabwassers als Wasserlack erlaubt. Aus der JP-PS 49 51 324 ist bekannt, mittels Ultrafiltration den lackhaltigen Rückstand durch Wasserentzug aus dem gesamten Kabinenabwasser so an Lack anzureichern, daß dieser Rückstand zum Farbspritzlackieren wieder verwendet werden kann. In praktischen Versuchen zeigte sich aber, daß eine Anreicherung von Wasserlack im Kabinenabwasser auf eine Festkörperkonzentration über 2 Gew.% dazu führt, daß das Overspray nicht mehr vollständig ausgewaschen wird und die nach außen abgeführte Abluft mehr Overspay enthält, als die gesetzlichen Vorschriften (TA-Luft) zulassen. Als Festkörperkonzentration wird die Gesamtmenge der nicht flüchtigen Lackkomponenten, wie beispielsweise Pigmente, Bindemittel, Additive usw., ausgedrückt als gewichtsmäßiger Anteil, bezogen auf den Gesamtgehalt aller Lackkomponenten, bezeichnet.

Aus den DE-OS 42 13 671 und 41 33 130 sind Verfahren zur Rückgewinnung des Oversprays von wäßrigen Überzugsmitteln beim Spritzauftrag in Spritzkabinen bekannt, bei denen ein Teil der im Ultrafiltrationskreislauf umlaufenden Flüssigkeit als wäßriges Überzugsmittel zum Spritzauftrag verwendet wird. Diese umlaufende Flüs-

sigkeit wird immer dem gleichen Spritzmittel zugegeben, aus dessen Overspray sie erhalten wird.

Das Overspray aus wasserlöslichen Basislacken zur Herstellung einer bei 50 bis 90 °C trocknenden Steinschlagschutzschicht wird erfindungsgemäß zwischen Elektrocoat-Schicht und Basislack-Schicht verwendet.

Das Overspray kann für die erfindungsgemäße Verwendung durch alle dem Fachmann bekannten Maßnahmen gewonnen werden. Diese Aufsammlung kann beispielsweise mit den in der I-Lack **61** (1993) S. 425-428 beschriebenen mechanischen Lackrückgewinnungsmöglichkeiten (Scheibenanlage, Rückgewinnungswand, Rückgewinnungsband, Relas-Lamellen-Rückgewinnungs-System) erfolgen. Vorzugsweise wird das Overspray durch Naßauswaschung mit einem der bekannten Verfahren in eine im Sinne dieser Erfindung verwendbare Form übergeführt. Diese Naßauswaschung hat zur Folge, daß das Overspray sich im Kabinenabwasser ansammelt.

Das Overspray im Kabinenabwasser hat hinsichtlich der Zusammensetzung der einzelnen Lackkomponenten eine andere Zusammensetzung als der Basislack, da beispielsweise die leicht flüchtigen organischen Lösemittel schneller verdunsten und daher mit der Abluft aus der Spritzkabine heraus ins Freie gelangen.

Das Kabinenabwasser besteht in der Regel aus

0,1	bis	1,5	Gew.% Pigmenten,
0,1	bis	2,0	Gew.% Bindemitteln,
0	bis	2,0	Gew.% organischen Lösemitteln,
0	bis	0,5	Gew.% Additiven,
94	bis	99,8	Gew.% Wasser.

Für die Zwecke der Erfindung wird vorzugsweise Kabinenabwasser verwendet, das Overspray aus wasserlöslichen Basislacken verschie-

dener Farben enthält. Es können aber auch Kabinenabwässer nur eines einzigen Farbtons verwendet werden.

Dieses Kabinenabwasser wird vorzugsweise in einer durch Wasserentzug aufkonzentrierten Form im Sinne dieser Erfindung verwendet. Diese Aufkonzentrierung durch Wasserentzug kann mit den dem Fachmann bekannten Trennverfahren, wie z.B. Einengen durch Eindampfen, Eindicken unter Vakuum, Ausfrieren, Zentrifugieren oder Gefriertrocknen, erfolgen. Eine Aufkonzentrierung des Kabinenabwassers erfolgt üblicherweise durch Ultrafiltration oder eine Kombination von Ultrafiltration und Elektrophorese (DE-OS 42 97 425).
Dieses aufkonzentrierte Kabinenabwasser hat eine Festkörperkonzentration von 10 bis 35 Gew.%. Bei der Aufkonzentration von in Wasser aufgenommenem Overspray ergeben sich Veränderungen in der Zusammensetzung des Konzentrats, weil beispielsweise durch die Ultrafiltration bevorzugt wasserunlösliche und höhermolekulare Bestandteile wie Pigmente und Bindemittel zurückgehalten werden, während die wasserlöslichen und niedermolekularen Bestandteile, wie Lösemittel, Melaminharze und Neutralisationsmittel, bevorzugt in das Permeat übergehen. Durch den Wasserentzug können auch Eigenschaften der Lackkomponenten, wie z.B. Farbton und Rheologie, verändert werden.

Das aufkonzentrierte Kabinenabwasser besteht in der Regel aus

2	bis	12	Gew.% Pigmenten,
4	bis	18	Gew.% Bindemitteln,
0	bis	5	Gew.% organischen Lösemitteln,
0	bis	0,8	Gew.% Additiven,
64	bis	94	Gew.% Wasser.

Durch die Herstellung des erfindungsgemäßen Steinschlagschutzlackes wird somit ein großes Problem der Spritzlackierung gemäß dem „Basislack/Klarlack"-Verfahren gelöst, weil sämtliches Overspray, das bei der Spritzlackierung der Basislack-Schicht anfällt, aus entsprechendem Kabinenabwasser verwendet werden kann. Das bedeutet, daß

das Kabinenabwasser nicht mehr koaguliert werden muß und folglich bei der Aufbringung der Basislack-Schicht kein Lackschlamm mehr entsteht.

Das bedeutet außerdem, daß sowohl das Basislack-Overspray als auch das Overspray des daraus gewonnenen Steinschlagschutzlackes in einem Kabinenabwasser zusammengeführt werden können.

Ein wesentlicher Vorteil der Verwendung von Kabinenabwasser zur Herstellung von Steinschlagschutzlack ist der, daß das Kabinenabwasser auch verschiedene Farbtöne an wasserlöslichen Basislacken enthalten kann und trotzdem auf sehr hoher Wertstufe einer Wiederverwendung zugeführt werden kann.

Ein weiterer, besonderer Vorteil des Ersetzens der herkömmlichen Füller-Schicht durch die erfindungsgemäße Steinschlagschutzschicht liegt darin, daß insbesondere das Einbrennen dieser Füllerschicht entfällt. Die erfindungsgemäße Steinschlagschutzschicht trocknet bei einer Temperatur zwischen 50 und 90 ^{o}C und braucht folglich beispielsweise nur mit Infrarotstrahlern getrocknet oder nur vorgetrocknet zu werden. Das bedeutet erhebliche Energie- und Zeiteinsparungen. Auch braucht die erfindungsgemäße Steinschlagschutzschicht nicht in der gleichen Schichtstärke wie die Füllerschicht aufgetragen werden, es genügt die Aufbringung einer zwischen 10 bis 20 µm dicken Steinschlagschutzschicht, um die gleichen mechanischen Eigenschaften zu erreichen, wie die konventionelle Füller-Schicht. Das wiederum bedeutet erhebliche Einsparungen an Material.

Ein weiterer Vorteil gegenüber dem Stand der Technik ist, daß anstatt drei nur zwei Kabinenabwasserkreisläufen installiert werden müssen. Bei einer Wiederverwendung des Klarlackes, z.B. durch Ultrafiltration, wird es erstmals möglich, eine völlig lackschlammfreie Automobilserienlackierung zu betreiben. Es ist sogar möglich, bei der Verwendung von Wasserklarlack mit nur einem Kabinenabwasserkreislauf zu fah-

ren, wenn man die Auftragseffektivität der Wasserklarlackapplikation durch geeignete Möglichkeiten so optimiert, daß die anfallende Overspraymenge den Bedarf an erfindungsgemäßen Steinschlagschutzlack nicht übersteigt. Außerdem kann der Bedarf an Steinschlagschutzlack durch eine Variierung der Schichtdicke (insbesondere Erhöhung) geregelt werden.

Falls der aus dem aufkonzentriertem Kabinenabwasser erfindungsgemäß hergestellte Steinschlagschutzlack nicht die gewünschten Schutzeigenschaften gegen von außen auf die gesamte Lackierung wirkenden mechanischen Belastungen haben sollte, so kann er erfindungsgemäß dahingehend konditioniert werden.

Diese Konditionierung erfolgt durch Zugabe der für die gewünschten Eigenschaften der Steinschlagschutzschicht erforderlichen Komponenten. Es kann auch vorteilhaft sein, die Effektpigmente teilweise oder vollständig zu entfernen.

Diese Konditionierung hat die Aufgabe, insbesondere die Haftung der Steinschlagschutzschicht so einzustellen, daß bei einer starken, von außen auf die gesamte Lackierung einwirkenden mechanischen Belastung, die ohne die erfindungsgemäße Steinschlagschutzschicht bei Verwendung einer Drei-Schicht-Lackierung (also ohne Füller-Schicht) zum Abplatzen der Elektrocoat-Schicht führen würde, die Haftung zur Elektrocoat-Schicht derart eingestellt ist, daß sich einerseits die Steinschlagschutzschicht zwar von der Elektrocoat-Schicht löst, aber letztere nicht mit vom Karosserieblech reißt, andererseits die Abplatzungen möglichst klein sind. Letzteres kann erreicht werden durch Zusätze, die die Rückprallelastizität des Steinschlagschutzlackes gezielt erhöhen. Mit Rückprallelastizität ist die Eigenschaft gemeint, durch die ein mechanischer Impuls (Steinschlag) durch eine elastische Deformation aufgefangen wird. Dadurch wird eine Verletzung des Materials verhindert.

Bei den o.a., von außen auf die gesamte Lackierung wirkenden mechanischen Belastungen kann es sich um jedwede Einwirkungen mechanischer Art, wie beispielsweise Steinschlag bei Fahrzeuglackierungen, Aneinanderreiben oder -schlagen lackierter Teile oder von beliebigen Gegenständen auf lackierten Oberflächen handeln.

Als Komponenten für die Konditionierung der mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Steinschlagschutzschicht können Bindemittel wie beispielsweise ein wasserverträgliches blockiertes Isocyanat, ein Melamin-, Polyurethan- oder Polyesterharz, organische Lösemittel, Pigmente oder Additive eingesetzt werden.

Diese Komponenten können dem Steinschlagschutzlack getrennt, in beliebiger Mischung oder auch als Kompensationslack mit einer Festkörperkonzentration von 20 bis 80 Gew.% zugegeben werden.

Dieser Kompensationslack enthält alle zur Konditionierung der gewünschten mechanischen Eigenschaften der Steinschlagschutzschicht erforderlichen Komponenten oder nur Teile davon.

Erfindungsgemäß bildet sich also ein Steinschlagschutzlackkreislauf aus, dem immer wieder Basislack-Overspray und Kompensationslack zugeführt wird.

Durch die Konditionierung des aufkonzentrierten Kabinenabwassers stellt sich innerhalb dieses Kreislaufes nach einiger Zeit ein Gleichgewicht ein, das durch die richtige, vom Fachmann leicht zu ermittelnde, Menge an Kompensationslack aufrecht erhalten werden kann.
Der besondere Vorteil bei der Verwendung des Kompensationslackes liegt darin, daß alle Komponenten in dem auf das jeweilige Basislack-System angepaßten Steinschlagschutzlack dem entsprechenden Overspray bzw. Kabinenabwasser in einem Mischvorgang direkt in der Spritzanlage oder deren unmittelbaren Umgebung zugegeben werden können. Daher muß das aufkonzentrierte Kabinenabwasser, das ja bis

zu 90 Gew.% Wasser enthalten kann, nicht erst von dem lackverarbeitendem Betrieb zu einem Ort gebracht werden muß, wo es auf seine für die Steinschlagschutzschicht geforderten Eigenschaften untersucht und gegebenenfalls durch die erfindungsgemäßen Verfahren konditioniert wird, sondern daß all dies am Ort der Lackierung geschehen kann.

Je höher die Festkörperkonzentration des Kompensationslackes ist, desto weniger Wasser muß dem Kabinenabwasser entzogen werden.

Das Verfahren zur Lackierung von Automobilkarosserien besteht aus Aufbringen einer Elektrotauch-Grundierung (KTL), Einbrennen derselben, Aufbringen des erfindungsgemäßen Steinsschlagschutzlackes, Trocknen desselben bei 50 - 90 °C, Aufbringen eines Basislackes, Trocknen desselben bei 50 - 100 °C, Aufbringen eines Klarlackes und anschließendes gemeinsames Einbrennen der drei Lackschichten bei 130 - 160 °C.

Der erfindungsgemäße Steinschlagschutzlack kann zur Lackierung aller festen, ebenen oder nichtebenen, glatten oder nichtglatten, metallischen Oberflächen, die nach dem o.a. „Basislack/Klarlack"-Verfahren lackiert und gegen von außen auf die gesamte Lackierung wirkenden mechanischen Belastungen geschützt werden sollen, zwischen Elektrocoat- und Basislackschicht eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich um glatte metallische Oberflächen, wie sie beispielsweise bei der Lackierung von Anlagen, Geräten, Fenstern, insbesondere von Fahrzeugen (Autos, Lastkraftwagen, Fahrrädern usw.) vorkommen.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

BEISPIELE

Herstellungsbeispiel A für ein Poylesterharz

In einem Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung sowie einer Füllkörperkolonne werden 1187 g 1,6 Hexandiol und 1473 g Dimerfettsäure (Pripol 1009 von der Fa. UNICHEMA) eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht übersteigt. Die maximale Veresterungstemperatur beträgt 220 °C. Bei einer Säurezahl unter 5 wird auf 150 °C abgekühlt und 1499 g Admerginsäure (ein Additionsprodukt aus Leinölfettsäure und Maleinsäureanhydrid, Handelsprodukt der Firma HARBURGER FETTCHEMIE) eingewogen. Es wird wieder so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht übersteigt. Die maximale Veresterungstemperatur beträgt 220 °C. Bei einer Säurezahl von 38 wird abgekühlt und mit 1658 g Butylglykol verdünnt. Man erhält einen Polyester mit einem Festkörpergehalt von 70 % und einer Hydroxylzahl von 57.

Herstellungsbeispiel B für ein Poylesterharz

In einem Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung sowie einer Füllkörperkolonne werden 598 g Dimethylolcyclohexan, 3098 g Dimerfettsäure (Pripol 1009 von der Fa. UNICHEMA) und 371 g Dimethylolpropionsäure eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht übersteigt. Die maximale Veresterungstemperatur beträgt 220 °C. Bei einer Säurezahl von 30 wird abgekühlt und mit 1651 g Butylglykol verdünnt. Man erhält einen Polyester mit einem Festkörpergehalt von 70 % und einer Hydroxylzahl von 30.

Beispiel 1 (Kompensationslack)

337 Teile des Polyesterharzes aus Herstellungsbeispiel A werden unter Rühren mit einer Mischung aus 277 Teilen vollentsalztem Wasser und 12 Teilen Dimethylethanolamin versetzt. Dazu werden unter weiterem Rühren 39 Teile des handelsüblichen Melaminharzes Luwipal LR 8852 gegeben. Der pH-Wert beträgt 9,06. Die Viskosität wird mit vollentsalztem Wasser auf 130 sec. eingestellt, gemessen im DIN 4 Becher.

Beispiel 2 (Kompensationslack)

404 Teile des Polyesterharzes aus Herstellungsbeispiel B werden unter Rühren mit einer Mischung aus 457 Teilen vollentsalztem Wasser und 10 Teilen Dimethylethanolamin versetzt. Dazu werden unter weiterem Rühren 47 Teile des handelsüblichen Melaminharzes Luwipal LR 8852 gegeben. Der pH-Wert beträgt 9,06. Die Viskosität wird mit vollentsalztem Wasser auf 130 sec. eingestellt, gemessen im DIN 4 Becher.

Beispiel 3 (Kompensationslack)

206 Teile des Polyesterharzes aus Herstellungsbeispiel B werden unter Rühren mit einer Mischung aus 289 Teilen vollentsalztem Wasser und 7,5 Teilen Dimethylethanolamin versetzt. Dazu werden unter weiterem Rühren 298 Teile des blockierten Isocyanates Bayhydrol LS 2050 von der Fa. Bayer AG Leverkusen gegeben. Der pH-Wert wird mit einer 10%igen wäßrigen Dimethylethanolamin-Lösung auf 8,5 eingestellt. Die Viskosität wird mit vollentsalztem Wasser auf 130 sec. eingestellt, gemessen im DIN 4 Becher.

Beispiel 4 (Aufarbeitung von Overspray)

Eine Laborspritzkabine mit einer Umlaufwasserkapazität von 250 Liter wurde mit vollentsalztem Wasser befüllt. In diese Spritzkabine wurden mit einer Fließbecherpistole fünf verschiedene Wasserbasislack-Farbtöne, hergestellt wie in der europäischen Patentschrift 502 934 beschrieben, gespritzt. Von jedem Farbton wurden ca. 2 - 3 kg verbraucht, bis der Festkörpergehalt des Kabinenumlaufwassers auf 1 % angestiegen war.

Das so erhaltene Kabinenwasser wurde mit Hilfe von Ultrafiltration auf einen Festkörpergehalt von 18 % aufkonzentriert.

Beispiel 5 (Steinschlagschutzlack)

Zu 390 Teilen des Retentates aus der oben beschriebenen Aufarbeitung werden unter Rühren 2 Teile des handelsüblichen Melaminharzes Cymel 327 gegeben. Zu dieser Mischung werden 268 Teile des Kompensationslackes aus Beispiel 1 hinzugefügt und mit vollentsalztem Wasser die Viskosität auf 35 sec. eingestellt.

Beispiel 6 (Steinschlagschutzlack)

Jeweils 78 Teile derselben fünf Wasserbasislackfarbtöne, die für die Simulierung von Overspray (wie in Beispiel 4 beschrieben) aufgenommen wurden, werden unter Rühren vermischt. Dazu gibt man ebenfalls unter Rühren 268 Teile des Kompensationslackes aus Beispiel 1. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 9,0 - 9,1 wird mit vollentsalztem Wasser die Viskosität auf 35 sec. eingestellt.

Die Steinschlagschutzlacke wurden nach bekannten Methoden auf mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung beschichtete phosphatierte Stahlbleche gespritzt. Nach einer Ablüftzeit von 3 Minuten wurde bei drei verschiedenen Temperaturen getrocknet. Ein Teil der Bleche

wurde 10 Minuten bei 100 °C, ein anderer 10 Minuten bei 130 °C und der dritte Teil 10 Minuten bei 150 °C getrocknet. Die Trockenfilmschichtdicken betrugen 14 - 19 µm. Alle Bleche wurden anschließend in üblicher Weise mit handelsüblichem Wasserbasislack und 2-Komponenten-Klarlack auf Isocyanatbasis überlackiert.

Beispiel 7 (Basislack mit integrierten Steinschlagschutz)

100 Teile eines Metallic Basislackes des Farbtons Silber, hergestellt wie in der europäischen Patentschrift 502 934 beschrieben, werden unter Rühren mit 135 Teilen des Kompensationslackes aus Beispiel 3 vermischt und auf eine Viskosität von 45 sec. (DIN 4) eingestellt.

Der so modifizierte Basislack wird auf mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung beschichtete phosphatierte Stahlbleche gespritzt und nach einer Ablüftzeit von 5 Minuten mit dem unmodifizierten Basislack überlackiert. Danach wurde in üblicher Weise, wie oben beschrieben, mit Klarlack überlackiert. Die Schichtdicke der ersten, modifizierten Basislackschicht betrugt 9 µm, die der zweiten, unmodifizierten 7 µm.

Alle Bleche zeigten einen guten, zum Serienstandard vergleichbaren Decklackstand.

Die Bleche wurden einem Steinschlagtest unterzogen, wie er bei Mercedes Benz AG üblich ist. Dabei werden die Testbleche zunächst auf -20 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit einer Stahlkugel von 3 mm Durchmesser mit einer Geschwindigkeit von 250 km/h beschossen. Hierbei dürfen keine Durchschläge zum Blech auftreten, und die Abplatzungen dürfen nicht größer als 8 mm^2 sein. Alle Testbleche bestanden diesen Test.

Patentansprüche

1. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutzlack, dadurch gekennzeichnet, daß er 20 bis 60 Gew.-% Bindemittel und 2 bis 10 Gew.-% Pigmente enthält.

2. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutzlack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Bindemittel zu Pigmenten zwischen 5 : 1 und 12 : 1 liegt.

3. Wasserverdünnbarer Kompensationslack, dadurch gekennzeichnet, daß er 40 bis 80 Gew.-% Bindemittel enthält.

4. Wasserverdünnbarer Kompensationslack nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich bis zu 20 Gew.-% Pigmente enthält.

5. Wasserverdünnbarer Kompensationslack nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Bindemittel zu Pigmenten zwischen 10 : 1 und 15 : 1 liegt.

6. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach einem der Ansprüche 1, 2, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ein Effektpigment, insbesondere eine Aluminiumbronze ist.

7. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein wasserverträgliches blockiertes Isocyanat, ein Polyurethan-, Polyester- und/oder Melaminharz ist.

8. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterharz ein mittleres Molekulargewicht von 5.000 bis 10.000 hat; genügend Carboxylgruppen aufweist, die dem Polyesterharz nach einer Neutralisation mit

Basen ausreichend wasserverdünnbare Eigenschaften verleiht; und funktionelle Gruppen, insbesondere Hydroxyl-Gruppen, enthält, durch die das Polyesterharz vernetzungsfähig gemacht wird.

9. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterharz eine OH-Zahl zwischen 20 und 80, insbesondere zwischen 30 und 60 und eine Säurezahl zwischen 10 und 50, insbesondere zwischen 15 und 35, aufweist.

10. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterharz eine Glasübergangstemperatur (Tg) zwischen -20 und +30 °C aufweist.

11. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester ein Polykondensationsprodukt eines Diols mit einer Dicarbonsäure in Gegenwart einer mehr als 2 funktionelle Gruppen enthaltenden Komponente ist.

12. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Diol aus der Gruppe von 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester (HPN), perhydriertem Bisphenol-A, Trimethylolpropan und Trimethylolpropanmonoallylether ausgewählt ist.

13. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäure aus der Gruppe von Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, oder deren möglichen Anhydriden, insbesondere aus der Gruppe der dimeren Fettsäuren, ausgewählt ist.

14. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die mehr als 2 funktionelle Gruppen enthaltende Komponente ein Triol, eine Tricarbonsäure, eine Monohydroxydicarbonsäure, insbesondere eine Dihydroxymonocarbonsäure, ist.

15. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die mehr als 2 funktionelle Gruppen enthaltende Komponente Trimellithsäure, Trimethylolpropan, insbesondere Dimethylolpropionsäure, ist.

16. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich organische Lösemittel und Additive enthält.

17. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutzlack, enthaltend Overspray von wasserlöslichen Basislacken sowie zusätzliche Bindemittel, Pigmente, organische Lösemittel und Additive.

18. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutzlack nach Anspruch 17, enthaltend Kabinenabwasser mit nicht koaguliertem Overspray von wasserlöslichen Basislacken.

19. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutzlack nach Anspruch 17 oder 18, enthaltend auf eine Festkörperkonzentration von etwa 10 bis 35 Gew.-% aufkonzentriertes Kabinenabwasser sowie zusätzliche Bindemittel, Pigmente, organische Lösemittel und Additive.

20. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutzlack nach einem der Ansprüche 17 bis 19, enthaltend nicht koaguliertes Overspray von wasserlöslichen Basislacken verschiedener Farbtöne

21. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutzlack nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das zusätzliche Bindemittel ein wasserverträgliches blockiertes Isocyanat, ein Polyurethan-, Polyester- oder Melaminharz ist.

22. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutzlack nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die zuzusetzenden Lösemittel, ganz oder teilweise, wassermischbar sind.

23. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er sich bei vorgegebener mechanischer Belastung nicht oder nur von der Elektrocoatschicht ablöst.

24. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz- oder Kompensationslack nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er eine hohe Rückprall-Elastizität besitzt.

25. Wasserverdünnbarer Steinschlagschutz - oder Kompensationslack nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel nach dem Einbrennen Elastomer-Charakter hat.

26. Verwendung des bei Spritzauftragsverfahren anfallende Oversprays aus wasserlöslichen Basislacken zur Herstellung einer bei 50 bis 90 °C zu trocknenden Steinschlagschutzschicht zwischen Elektrocoat und Basislack.

27. Verwendung von Kabinenabwasser, enthaltend nicht koaguliertes Overspray von wasserlöslichen Basislacken für die Zwecke des Anspruchs 26.

28. Verwendung von durch Wasserentzug auf eine Festkörperkonzentration von 10 bis 35 Gew.-% konzentriertem Kabinenabwasser, enthaltend nicht koaguliertes Overspray aus wasserlöslichen Basislacken für die Zwecke des Anspruchs 26.

29. Verwendung nach einem der Ansprüche 26 bis 28, wobei das Overspray aus wasserlöslichen Basislacken verschiedener Farbtöne stammt, für die Zwecke des Anspruchs 26.

30. Verwendung nach einem der Ansprüche 26 bis 29 nach Zugabe der für die gewünschte Eigenschaften der Steinschlagschutzschicht erforderlichen Komponenten und/oder durch teilweise oder vollständige Entfernung von Effektpigmenten.

31. Verwendung nach einem der Ansprüche 26 bis 30, wobei die für die gewünschten Eigenschaften der Steinschlagschutzschicht erforderlichen Komponenten in Form eines Kompensationslacks mit einer Festkörperkonzentration von 20 bis 80 Gew.-% zugesetzt werden.

32. Verwendung eines wasserverdünnbaren Steinschlagschutzlackes nach einem der Ansprüche 1, 2 und 6 bis 17 zur Lackierung von Automobilkarosserien mit einer Elektrotauch-Grundierung, einer zweiten, sogenannten Füllerschicht, einer dritten Schicht aus einem wasserlöslichen Basislack und einer Klarlack-Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllerschicht durch eine Steinschlagschutzschicht aus dem Steinschlagschutzlack nach einem der Ansprüche 1, 2 und 6 bis 17 in einer Dicke von 10 bis 20 µm ersetzt ist.

33. Verwendung eines wasserverdünnbaren Steinschlagschutzlackes nach einem der Ansprüche 1, 2 und 6 bis 17 zur Lackierung von Automobilkarosserien mit einer Elektrotauch-Grundierung, einer Steinschlagschutzschicht aus dem Steinschlagschutzlack nach einem der Ansprüche 1, 2 und 6 bis 17 in einer Dicke von 10 bis 20 µm und einer Klarlack-Deckschicht.

34. Verwendung eines wasserverdünnbaren Kompensationslackes nach einem der Ansprüche 3 bis 17 in Mischung mit einem handelsüblichen Basislack zur Lackierung von Automobilkarosserien mit einer Elektrotauch-Grundierung, einer zweiten, sogenannten Füllerschicht, einer dritten Schicht aus einem wasserlöslichen Basislack und einer Klarlack-Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllerschicht durch ein Gemisch aus wasserverdünnbarem Kompensationslack nach einem der Ansprüche 3 bis 17 und handelsüblichem Basislack in einer Dicke von 10 bis 20 µm ersetzt ist.

35. Verwendung eines wasserverdünnbaren Kompensationslackes nach einem der Ansprüche 3 bis 17 in Mischung mit einem handelsüblichen Basislack zur Lackierung von Automobilkarosserien mit einer Elektrotauch-Grundierung, einer Schicht aus dem Gemisch aus wasserverdünnbarem Kompensationslack nach einem der Ansprüche 3 bis 17 und handelsüblichem Basislack in einer Dicke von 10 bis 20 µm und einer Klarlack-Deckschicht.

36. Verfahren zur Herstellung eines bei 50 bis 90 °C trocknenden Lackes für eine Steinschlagschutzschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man nicht koaguliertes Overspray aus wasserlöslichen Basislacken enthaltendes Kabinenabwasser durch Wasserentzug auf eine Festkörperkonzentration von etwa 10 bis 35 Gew.-% bringt und mit den für die gewünschten Eigenschaften der Steinschlagschutzschicht erforderlichen Komponenten versetzt.

37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß man Kabinenabwasser von wasserlöslichen Basislacken verschiedener Farbtöne einsetzt.

38. Verfahren nach Anspruch 36 oder 37, dadurch gekennzeichnet, daß die erforderlichen Komponenten in Form eines Kompensationslackes mit einer Festkörperkonzentration von 20 bis 80 Gew.-% zugesetzt werden.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß die erforderlichen Komponenten Bindemittel, Pigmente, organische Lösemittel und Additive sind.

40. Verfahren zur Herstellung einer Steinschlagschutzlackierung von Automobilkarosserien mit einer Elektrotauch-Grundierung, einer zweiten Schicht, dem sog. Füller, einer dritten Schicht aus einem wasserlöslichen Basislack und einer Klarlack-Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllerschicht durch eine Steinschlagschutzschicht einer Dicke von 10 bis 20 µm aus dem Steinschlagschutzlack nach einem der Ansprüche 1 bis 25 ersetzt ist.

41. Verfahren zur Herstellung einer Steinschlagschutzlackierung von Automobilkarosserien durch Aufbringen einer Elektrotauch-Grundierung (KTL), Einbrennen derselben, Aufbringen eines Steinsschlagschutzlackes nach einem der Ansprüche 1 - 25, Trocknen desselben bei 50 - 90 °C, Aufbringen eines Basislackes, Trocknen desselben bei 50 - 100 °C, Aufbringen eines Klarlackes und anschließendes gemeinsames Einbrennen der drei Lackschichten bei 130 - 160 °C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 95/00767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D175/06 C09D5/36 B05B15/12

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)
IPC 6 C09D B05B

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 590 484 (BASF) 6 April 1994 see page 2, line 54 - page 9, line 3; claims; examples	1-16
X	EP,A,0 548 727 (HOECHST) 30 June 1993 see page 2, line 1 - page 5, line 31; claims 1-8; examples	1-13
X	EP,A,0 583 728 (HOECHST) 23 February 1994 see page 2, line 20 - page 6, line 20; claims 1-6	3
X	WO,A,94 03512 (HERBERTS) 17 February 1994 see page 3, line 5 - page 36, line 34; claims	1
A	EP,A,0 142 701 (HERBERTS) 29 May 1985 see page 1, line 24 - page 14, line 10	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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	Date of mailing of the international search report
4 October 1995	18. 10. 95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bourgonje, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 95/00767

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 574 972 (ENVILACK) 22 December 1993 see claims	17
A	WO,A,92 19686 (AKZO) 12 November 1992 & DE,A,42 07 425 cited in the application	
A	EP,A,0 567 915 (HERBERTS) 3 November 1993 & DE,A,42 13 671 cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 95/00767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0590484	06-04-94	US-A-	5326815	05-07-94
		CA-A-	2106700	30-03-94
		JP-A-	6212123	02-08-94
EP-A-0548727	30-06-93	DE-A-	4142734	24-06-93
		AU-B-	654600	10-11-94
		AU-A-	3021192	24-06-93
		CA-A-	2084737	22-06-93
		JP-A-	5247170	24-09-93
		ZA-A-	9209812	23-06-93
EP-A-0583728	23-02-94	DE-A-	4227355	24-02-94
		AU-B-	4467993	24-02-94
		CA-A-	2101876	20-02-94
		CZ-A-	9301698	16-03-94
		JP-A-	6172703	21-06-94
		NO-A-	932933	21-02-94
WO-A-9403512	17-02-94	DE-A-	4226243	10-02-94
		WO-A-	9403511	17-02-94
		EP-A-	0654051	24-05-95
		EP-A-	0654052	24-05-95
EP-A-0142701	29-05-85	DE-A-	3337394	02-05-85
		CA-A-	1261995	26-09-89
		JP-B-	6034972	11-05-94
		JP-A-	60101160	05-06-85
		US-A-	4606947	19-08-86
EP-A-0574972	22-12-93	DE-A-	4218964	16-12-93
WO-A-9219686	12-11-92	DE-A-	4207425	16-09-93
		EP-A-	0583314	23-02-94
		US-A-	5393390	28-02-95
DE-A-4207425	16-09-93	WO-A-	9219686	12-11-92
		EP-A-	0583314	23-02-94
EP-A-0567915	03-11-93	DE-A-	4213671	28-10-93
		AU-B-	3708493	28-10-93

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 95/00767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0567915		CZ-A- 9300719	19-01-94
		JP-A- 6007718	18-01-94
		TR-A- 26601	15-03-95
		US-A- 5453301	26-09-95
DE-A-4213671	28-10-93	AU-B- 3708493	28-10-93
		CZ-A- 9300719	19-01-94
		EP-A- 0567915	03-11-93
		JP-A- 6007718	18-01-94
		TR-A- 26601	15-03-95
		US-A- 5453301	26-09-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 95/00767

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D175/06 C09D5/36 B05B15/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D B05B

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 590 484 (BASF) 6. April 1994 siehe Seite 2, Zeile 54 - Seite 9, Zeile 3; Ansprüche; Beispiele ---	1-16
X	EP,A,0 548 727 (HOECHST) 30. Juni 1993 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 31; Ansprüche 1-8; Beispiele ---	1-13
X	EP,A,0 583 728 (HOECHST) 23. Februar 1994 siehe Seite 2, Zeile 20 - Seite 6, Zeile 20; Ansprüche 1-6 ---	3
X	WO,A,94 03512 (HERBERTS) 17. Februar 1994 siehe Seite 3, Zeile 5 - Seite 36, Zeile 34; Ansprüche ---	1
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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 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 anderen 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Oktober 1995	18. 10. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bourgonje, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte...uonales Aktenzeichen
PCT/DE 95/00767

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 142 701 (HERBERTS) 29. Mai 1985 siehe Seite 1, Zeile 24 - Seite 14, Zeile 10 ---	1
A	EP,A,0 574 972 (ENVILACK) 22. Dezember 1993 siehe Ansprüche ---	17
A	WO,A,92 19686 (AKZO) 12. November 1992 & DE,A,42 07 425 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 567 915 (HERBERTS) 3. November 1993 & DE,A,42 13 671 in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 95/00767

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0590484	06-04-94	US-A-	5326815	05-07-94
		CA-A-	2106700	30-03-94
		JP-A-	6212123	02-08-94
EP-A-0548727	30-06-93	DE-A-	4142734	24-06-93
		AU-B-	654600	10-11-94
		AU-A-	3021192	24-06-93
		CA-A-	2084737	22-06-93
		JP-A-	5247170	24-09-93
		ZA-A-	9209812	23-06-93
EP-A-0583728	23-02-94	DE-A-	4227355	24-02-94
		AU-B-	4467993	24-02-94
		CA-A-	2101876	20-02-94
		CZ-A-	9301698	16-03-94
		JP-A-	6172703	21-06-94
		NO-A-	932933	21-02-94
WO-A-9403512	17-02-94	DE-A-	4226243	10-02-94
		WO-A-	9403511	17-02-94
		EP-A-	0654051	24-05-95
		EP-A-	0654052	24-05-95
EP-A-0142701	29-05-85	DE-A-	3337394	02-05-85
		CA-A-	1261995	26-09-89
		JP-B-	6034972	11-05-94
		JP-A-	60101160	05-06-85
		US-A-	4606947	19-08-86
EP-A-0574972	22-12-93	DE-A-	4218964	16-12-93
WO-A-9219686	12-11-92	DE-A-	4207425	16-09-93
		EP-A-	0583314	23-02-94
		US-A-	5393390	28-02-95
DE-A-4207425	16-09-93	WO-A-	9219686	12-11-92
		EP-A-	0583314	23-02-94
EP-A-0567915	03-11-93	DE-A-	4213671	28-10-93
		AU-B-	3708493	28-10-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte...ationales Aktenzeichen
PCT/DE 95/00767

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0567915		CZ-A-	9300719	19-01-94
		JP-A-	6007718	18-01-94
		TR-A-	26601	15-03-95
		US-A-	5453301	26-09-95
DE-A-4213671	28-10-93	AU-B-	3708493	28-10-93
		CZ-A-	9300719	19-01-94
		EP-A-	0567915	03-11-93
		JP-A-	6007718	18-01-94
		TR-A-	26601	15-03-95
		US-A-	5453301	26-09-95