

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. August 2011 (25.08.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/101455 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 5/36 (2006.01) C09D 7/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/052466
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. Februar 2011 (18.02.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2010 008 541.3
18. Februar 2010 (18.02.2010) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS GMBH [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 48165 Muenster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Kupfergraben 13, 48282 Emsdetten (DE). UEKÖTTER, Ulrich [DE/DE]; Rigaweg 24, 48159 Münster (DE). SONNTAG, Peter [DE/DE]; Ernst-Tertilt-Str. 27a, 48351 Everswinkel (DE). LÖW, Norbert [DE/DE]; Am Pfälzbach 14d, 91413 Neustadt/Aisch (DE). ROEHR, Elke [DE/DE]; Hauptstrasse 241, 97299 Zell am Main (DE).
- (74) Anwalt: LEIFERT & STEFFAN; Postfach 10 40 09, 40031 Düsseldorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: AQUEOUS COATING COMPOSITIONS PIGMENTED WITH FLAKE-FORM METALLIC EFFECT PIGMENTS, PROCESSES FOR PREPARING THEM AND USE THEREOF FOR PRODUCING MULTICOAT PAINT FINISH

(54) Bezeichnung : WÄSSRIGE, MIT BLÄTTCHENFÖRMIGEN METALLEFFEKTPIGMENTEN PIGMENTIERTE BESCHICHTUNGSMITTEL, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON MEHRSCICHTLACKIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to thermally and/or physically curable aqueous coating material compositions comprising A) at least one polyurethane selected from the group consisting of ionically and/or nonionically stabilized polyurethanes which are physically curable, thermally self-crosslinking and/or thermally externally crosslinking and are saturated, unsaturated and/or grafted with olefinically unsaturated compounds, as a binder, and B) at least one flake-form metallic effect pigment, C) at least one inorganic thickener C1) selected from the group of the phyllosilicates and at least one organic thickener C2) selected from the group of (meth)acrylic acid-(meth)acrylate copolymer thickeners and polyurethane thickeners, where i) the amount of B), based on the total binder content of the coating material composition, is > 15% by weight, ii) the total solids, based on the coating material composition, is \geq 12.5% by weight, iii) the total amount of the thickeners from C1) and C2), based on the total binder content of the coating material composition, is < 12% by weight, and iv) the weight ratio of C2) to C1) is > 0.4. The invention further relates to a process for preparing the compositions and also to the use of the coating material compositions, to a process for producing multicoat paint finishes, and to multicoat paint finishes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft thermisch und/oder physikalisch härtbare wässrige Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen enthaltend A) mindestens ein Polyurethan, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch härtbaren, thermisch selbstvernetzenden und/oder thermisch fremdvernetzenden, gesättigten, ungesättigten und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropften, ionisch und/oder nichtionisch stabilisierten Polyurethanen, als Bindemittel und B) mindestens ein bläschenförmiges Metalleffektpigment, C) mindestens einen anorganischen Verdicker C1) gewählt aus der Gruppe der Schichtsilikate und mindestens einen organischen Verdicker C2) gewählt aus der Gruppe der (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker und Polyurethanverdicker, wobei i) der Gehalt an B), bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt der Beschichtungsmittel-Zusammensetzung > 15 Gew.-% beträgt, ii) der Gesamtfestkörper bezogen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2011/101455 A1

auf die Beschichtungsmittel- Zusammensetzung $\geq 12,5$ Gew.-% beträgt, iii) der Gesamtgehalt der Verdicker aus C1) und C2), bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt der Beschichtungszusammensetzung < 12 Gew.-% beträgt und iv) das Gewichtsverhältnis C2) zu C1) $> 0,4$ beträgt Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen, sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen, ein Verfahren zur Hersteilung von Mehrschichtlackierungen und Mehrschichtlackierungen.

WÄSSRIGE, MIT BLÄTTCHENFÖRMIGEN METALLEFFEKTPIGMENTEN PIGMENTIERTE BESCHICHTUNGSMITTEL, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON MEHRSCICHTLACKIERUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige, pigmentierte Beschichtungsmittel, deren
5 Herstellung und Verwendung zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen sowie ein
Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen und Mehrschichtlackierungen, die
nach diesem Verfahren erhalten werden.

Die seit langem bekannten wässrigen oder lösemittelhaltigen Beschichtungsstoffe,
10 insbesondere die sogenannten Basislacke, und die hiermit hergestellten mehrschichtigen,
effektgebenden Lackierungen weisen im wesentlichen gute anwendungstechnische
Eigenschaften auf.

Die stetig wachsenden technischen und insbesondere ästhetischen Ansprüche des Marktes,
15 vor allem der Automobilhersteller und ihrer Kunden, erfordern aber eine stetige
Weiterentwicklung des bisher erreichten technischen und ästhetischen Niveaus. Modernes
Karosserie-Design mit seinen ausgeprägten Rundungen harmoniert sehr gut mit
Lackierungen mit starkem Flip-Flop-Effekt. Der Wunsch einen metallähnlichen Effekt zu
erzeugen, lässt sich durch den Einsatz von sehr dünnen, im Nanometer-Bereich liegenden
20 Aluminium-Blättchen realisieren wie sie beispielsweise in der EP 0826745 A2 beschrieben
sind.

Insbesondere besteht ein Bedarf an neuen Beschichtungsmitteln, die es gestatten,
Basislackierungen herzustellen, die ein besonders stark ausgeprägtes Hell-Dunkel-Verhalten
25 aufweisen. Dabei sollen aber die durch die bekannten Basislacke und die hieraus
hergestellten Basislackierungen erzielten Vorteile nicht verloren gehen, sondern zumindest
in der gleichen, vorzugsweise einer stärkeren, Ausprägung erhalten bleiben.

Die entsprechenden effekt- und gegebenenfalls auch farbgebenden Basislackierungen sollen
30 daher insbesondere einen guten Haze, d.h. keinen Glanzschleier, einen guten Verlauf sowie
einen sehr guten optischen Gesamteindruck (Appearance) besitzen. Ferner sollen die
Basislackierungen frei von Lackstörungen, Hell-Dunkel-Schattierungen (Wolken) und Stippen
sein. Darüber hinaus sollen die resultierenden Beschichtungen keine optischen Fehlstellen
aufweisen und eine zufriedenstellende Haftung zum Klarlack besitzen.

35 Außerdem sollen sich die Beschichtungsmittel durch eine gute Lagerstabilität auszeichnen,
d.h. dass auch bei Lagerung der Beschichtungsmittel bei 40 °C (für 28 Tage) keine

signifikante Verschlechterung der Eigenschaften sowohl der Beschichtungsmittel als auch der aus diesen gelagerten Beschichtungsmitteln hergestellten Beschichtungen auftritt. So soll keine signifikante Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften der Beschichtungsmittel, insbesondere kein signifikanter Viskositätsanstieg, und keine
5 Stippenbildung und keine signifikante Verschlechterung des metallischen Flops auftreten.

Gewöhnliche Wasserbasislacke des Stands der Technik sind einfach herzustellen, lagerstabil und transportfähig. Sie erfüllen hinsichtlich Applikation, technologischen Eigenschaften (Haftung, Langzeitwitterung), Lager- und Ringleitungsstabilität sowie
10 Appearance die in der Automobillackierung üblichen Anforderungen.

Die EP 1 591 492 A1 beschreibt beispielsweise einen Metallpigmente enthaltenden Basislack, der wässrig oder lösemittelbasiert sein kann und welcher einen relativ hohen Anteil des Metallpigments – vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-% bezogen auf den
15 Gesamtbindemittelgehalt – enthält. Der Fokus der EP 1 591 492 A1 liegt jedoch darin möglichst feuchtigkeitsstabile Systeme bereitzustellen.

In der WO 2006/017197 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Spezialeffektlackierungen offenbart, bei welchem relativ niedrige Anteile eines blättchenförmigen Metallpigments bei
20 vergleichsweise hohen Bindemittelmengen und Festkörperanteilen zur Herstellung eines Effektlacks eingesetzt werden, wobei neben dem blättchenförmigen Metallpigment mindestens ein weiteres zusätzliches Spezialeffektpigment im Lack einzusetzen ist.

Das metallische Hell-Dunkel-Verhalten (als Flop, metallischer Flop oder Flip-Flop bezeichnet) von lösemittelbasierenden Basislacken wie sie beispielsweise für
25 Felgenlackierungen eingesetzt werden, wird jedoch bei Verwendung von Effektpigmente enthaltenden Wasserbasislacken zumeist bei weitem nicht erreicht.

Zur Erreichung eines möglichst guten Flip-Flop-Effekts werden im Stand der Technik unter anderem PVD-Aluminium-Blättchen als Pigmente in der Metallic-Lack-Herstellung
30 verwendet, wobei die genaue Abstimmung des Gehalts der weiteren Komponenten im wässrigen Lacksystem von entscheidender Bedeutung ist. So sind physikalisch, thermisch und physikalisch und thermisch härtbare, Metalleffektpigmente enthaltende wässrige Zusammensetzungen, die einfach herzustellen sind und viele Anforderungen aktueller
35 wässriger Fahrzeuglacke erfüllen und die darüber hinaus einen ausgeprägten Flip-Flop-Effekt aufweisen, aus der WO 2008/141768 A1 bekannt.

Die in der WO 2008/141768 A1 beschriebenen Beschichtungsstoffe eignen sich als Wasserbasislacke für die Herstellung effektgebender oder farb- und effektgebender Basislackierungen von Mehrschichtlackierungen und weisen ein gutes Applikationsverhalten sowie einen hervorragenden Verlauf auf. Sie können auch in dünnen Schichten und vergleichsweise niedrigen Metalleffektpigmentkonzentrationen ein hohes Deckvermögen, eine gute Zwischenschichthaftung, eine besonders hohe Schwitzwasserbeständigkeit, eine isotrope Pigmentverteilung, ein ganz besonders stark ausgeprägtes Hell-Dunkel-Verhalten sowie eine sehr hohe metallische Brillanz und einen sehr hohen Glanz zeigen. Auch sind die in der WO 2008/141768 A1 offenbarten Beschichtungsstoffe weitgehend frei von Lackstörungen, wie Hell-Dunkel-Schattierungen (Wolken) und Stippen. Sie weisen zudem eine chromähnliche Spiegelwirkung auf und sofern sie auch farbgebend sind, einen besonders eleganten, effektvollen Farbeffekt mit geringem Sparkle-Effekt (Glitzereffekt).

Für bestimmte Anwendungen kann jedoch eine zu ausgeprägte Spiegelwirkung der Beschichtungen von Nachteil sein, so zum Beispiel in stark anschmutzungsanfälliger Umgebung, wo eine Anschmutzung der Beschichtung durch die Spiegelwirkung verstärkt erscheinen kann. Des Weiteren besteht ein Bedarf an wässrigen Beschichtungsstoffen, die auch nach einer Belastung im Schwitzwasserkonstantklima-Test eine hervorragende Haftfestigkeit besitzen, die nicht zur Blasenbildung neigen und eine möglichst hohe Glanzerhaltung aufweisen. Insbesondere soll eine hervorragende Haftung zu Einkomponenten-Klarlacken (1K-Klarlacken) bestehen und das Deckvermögen optimiert werden. Ein weiterer, durch die vorliegende Erfindung zu überwindender Nachteil des Stands der Technik liegt in der nicht zufriedenstellenden Untergrundabdeckung. Für die Eignung als OEM-Serienlack ist es von großer Bedeutung, dass Untergrundstörungen, wie Schleifflecken, Schleifriefen und Polierflecken oder Greiferabdrucke durch das Fließband beziehungsweise Umsetzmaschinen gut abgedeckt werden.

Es wurde gefunden, dass die obigen Anforderungen erfüllt werden, indem thermisch und/oder physikalisch härtbare wässrige Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen zur Verfügung gestellt werden, die

A) mindestens ein Polyurethan, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch härtbaren, thermisch selbstvernetzenden und/oder thermisch fremdvernetzenden, gesättigten, ungesättigten und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropften, ionisch und/oder nichtionisch stabilisierten Polyurethanen, als Bindemittel

- B) mindestens ein blättchenförmiges, nicht über ein PVD-Verfahren hergestelltes Metalleffektpigment und
- C) mindestens einen anorganischen Verdicker C1) gewählt aus der Gruppe der Schichtsilikate und mindestens einen organischen Verdicker C2) gewählt aus der Gruppe der (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker und Polyurethanverdicker,

enthalten, wobei

- i) der Gehalt an B), bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungsmittel-Zusammensetzung > 9 Gew.-%, vorzugsweise > 11 Gew.-% und besonders bevorzugt > 13 Gew.-% ist,
- ii) der Gesamtfestkörper bezogen auf die Beschichtungsmittel-Zusammensetzung $\geq 12,5$ Gew.-%, vorzugsweise $> 13,5$ Gew.-% und besonders bevorzugt > 15 Gew.-% beträgt,
- iii) der Gesamtgehalt der Verdicker aus C1) und C2), bezogen auf den Bindemittelgehalt der Beschichtungszusammensetzung $< 12,5$ Gew.-%, vorzugsweise < 11 Gew.-% und besonders bevorzugt $< 9,5$ Gew.-% beträgt und
- iv) das Gewichtsverhältnis C2) zu C1) $> 0,4$, vorzugsweise $> 0,5$ beträgt.

Als „Bindemittel“ wird hierin abweichend von der DIN EN ISO 4818 nur der nichtflüchtige Anteil der Beschichtungsmittelzusammensetzung ohne Pigmente, ohne Füllstoffe und abzüglich der Verdicker C1) und C2) bezeichnet. Der nichtflüchtige Anteil, ist der Massenrückstand, der nach Verdunsten bei 120 °C über die Dauer von 60 Minuten zurückbleibt. Vom nichtflüchtigen Anteil werden die Massenanteile an Pigmenten, Füllstoffen und Verdickern C1) und C2) gemäß Einwaage abgezogen.

Die Begriffe (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat umfassen in dieser Schrift Methacrylsäure und Acrylsäure beziehungsweise Methacrylat und Acrylat.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen werden im Folgenden auch als »erfindungsgemäße Zusammensetzungen« bezeichnet.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen, wobei die Beschichtungsmittel-Bestandteile vermischt werden und die resultierende Mischung

homogenisiert wird. Dieses Verfahren wird im Folgenden als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

5 Nicht zuletzt ist weiterer Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Beschichtungsstoff, insbesondere als Lack, vorzugsweise als Basislack. Diese Verwendung wird als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet.

10 Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor und umfassen insbesondere ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung sowie nach dem Verfahren hergestellte Mehrschichtlackierungen.

15 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, des erfindungsgemäßen Verfahrens, der erfindungsgemäßen Verwendung und besonders der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen gelöst werden konnte.

20 Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch bei stark wechselnden Temperaturen lagerstabil und transportfähig sind. Dabei kommt es auch nicht zu einer Gasentwicklung. Auch nach langer Scherung zeigten sie keine Absetzung von Metalleffektpigmenten oder anderen Bestandteilen.

25 Die Beschichtungsstoffe eignen sich hervorragend als Wasserbasislacke für die Herstellung effektgebender oder farb- und effektgebender Basislackierungen von Mehrschichtlackierungen. Dabei zeigten sie ein vorzügliches Applikationsverhalten, selbst mit elektrostatischen Applikationsverfahren (wie ESTA) und einen hervorragenden Verlauf.

30 Die effektgebenden und farb- und effektgebenden Basislackierungen weisen auch in vergleichsweise dünnen Schichten und vergleichsweise niedrigen Metalleffektpigmentkonzentrationen ein hohes Deckvermögen, eine hervorragende Zwischenschichthftung, insbesondere eine hohe Haftung gegenüber Einkomponenten-Klarlacken, eine besonders hohe Schweißwasserbeständigkeit, eine isotrope
35 Pigmentverteilung, ein ganz besonders stark ausgeprägtes Hell-Dunkel-Verhalten (metallischer Flop), eine sehr hohe metallische Brillanz und einen sehr hohen Glanz auf. Dabei sind sie frei von Lackstörungen, wie Hell-Dunkel-Schattierungen (Wolken) und

Stippen. Insgesamt zeigen sie sogar eine chromähnliche Spiegelwirkung und besitzen, sofern sie auch farbgebend sind, einen besonders eleganten, effektvollen Farbeffekt mit geringem Sparkle-Effekt (Glitzereffekt).

- 5 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten mindestens ein Polyurethan (A) als Bindemittel.

Das Polyurethan (A) ist aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch härtbaren, thermisch selbstvernetzenden und/oder thermisch fremdvernetzenden, gesättigten, ungesättigten und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropften, ionisch und/oder nichtionisch stabilisierten Polyurethan-Harzen, ausgewählt.

Zu den Eigenschaften »physikalisch härtbar«, »thermisch selbstvernetzend« und »thermisch fremdvernetzend« sowie zu den stofflichen Voraussetzungen, die diesen Eigenschaften zu Grunde liegen wird auf die deutsche Patentanmeldung DE 100 10 416 A1, Seite 3, Zeilen 11 bis 30, und Seite 5, Zeilen 33 bis 41, und Seite 5, Zeile 47, bis Seite 8, Zeile 6, verwiesen. Das dort im Zusammenhang mit (Meth)Acrylat(co)polymerisaten Erläuterte gilt hier sinngemäß.

20 »Physikalisch härtbar« bedeutet demnach, dass keine Vernetzungsmittel zur Härtung erforderlich sind, sondern eine Härtung durch Lösemittel-Abgabe aus der applizierten Schicht erfolgt. Dabei erfolgt die Verknüpfung üblicherweise über Schlaufenbildung zwischen den Polymermolekülen, deren Molekulargewicht sich dabei nicht ändert. Die physikalische Härtung kann auch durch die Koaleszenz von Bindemittelteilchen erfolgen, wie dies häufig bei Dispersionen der Fall ist (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 274 und 275: "Härtung").

Die Bindemittel können auch »thermisch selbstvernetzend« und/oder »thermisch fremdvernetzend« härtbar sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "selbstvernetzend" die Eigenschaft eines Bindemittels, mit sich selbst Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, dass in den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthalten sind, die für eine Vernetzung notwendig sind. Als „fremdvernetzend“ werden dagegen solche Beschichtungsstoffe bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel - sofern vorliegend mitverwendet - vorliegen. Ergänzend wird hierzu auf

Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

Vorzugsweise ist das Polyurethan (A) thermisch fremdvernetzend. Die thermische Vernetzung oder Härtung kann noch durch die physikalische Härtung des Polyurethans (A) unterstützt werden.

Das Polyurethan (A) kann auch mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropft sein. Zur Herstellung solcher gepropften Polyurethane wird besonders bevorzugt als Pfropfbasis ein ungesättigtes, vorzugsweise olefinisch ungesättigtes, Polyurethan (A) verwendet. Ganz besonders bevorzugt enthält das olefinisch ungesättigte Polyurethan (A) terminale und laterale, insbesondere laterale, olefinisch ungesättigte Gruppen.

Ganz besonders bevorzugt ist das Polyurethan (A) ionisch, insbesondere anionisch, stabilisiert. Vor allem werden dazu Carboxylatgruppen verwendet.

Beispiele geeigneter Polyurethane (A) sind aus den deutschen Patentanmeldungen

- DE 40 09 858 A1, Spalte 6, Zeile 18, bis Spalte 10, Zeile 23,
- DE 44 37 535 A1, Seite 2, Zeile 27, bis Seite 6, Zeile 22,
- DE 199 14 896 A1, Spalte 4, Zeile 26, bis Spalte 11, Zeile 5,
- DE 100 43 405 C1, Spalte 5, Absatz [0030],
- DE 199 48 004 A1, Seite 3, Zeile 14, bis Seite 13, Zeile 48,
- DE 100 53 890 A1, Spalte 3, Absatz [0016], bis Spalte 18, Absatz [0123], oder
- DE 102 23 652 A1, Spalte 3, Absatz [0019], bis Spalte 16, Absatz [0101]

bekannt.

Der Gehalt an Polyurethan-Bindemittel (A) wird vorzugsweise so eingestellt, dass in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen das Gewicht der blättchenförmigen Metalleffektpigmenten (B) bezogen auf den Bindemittelgehalt in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 9,1 - bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 11,1 bis 19,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 12,1 bis 19 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 13 bis 17,0 Gew.-% beträgt.

Neben den zwingend enthaltenen Polyurethanbindemittel(n) (A) können auch weitere Harze wie beispielsweise Polyesterharze oder Poly(meth)acrylatharze in der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelzusammensetzung enthalten sein. Der Bindemittelgehalt der

erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise mindestens 11,0 Gew.-%, besser mindestens 11,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 12,0 bis 14,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 12,2 bis 13,5% Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

5

Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Bindemittel (A) bezogen auf den Bindemittelgehalt (der wie oben angegeben ohne den Anteil an Verdickungsmitteln C1) und C2) sowie ohne Pigmente und ohne Füllstoffe definiert ist) wenigstens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 37,5 Gew.-% oder sogar über 42,5 Gew.-%.

10

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten mindestens ein blättchenförmiges Metalleffektpigment (B). Überraschenderweise werden als blättchenförmige Metalleffektpigmente (B) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen solche Metalleffektpigmente eingesetzt, die nicht wie in der WO 2008/141768 A1 über PVD-
15 Verfahren (Physical Vapour Deposition) hergestellt sind. Dies schließt jedoch den zusätzlichen Einsatz von PVD-Pigmenten nicht per se als Zumischungsbestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nicht aus. Bei den PVD-Verfahren handelt es sich um Vakuumbeschichtungsverfahren zur Herstellung dünner Schichten, bei denen das Metall, insbesondere Aluminium, durch rein physikalische Methoden in die Gasphase überführt wird,
20 um dann auf dem Substrat abgeschieden zu werden (vgl. Römpp Online, Georg Thieme Verlag, 2004, »PVD-Verfahren«). Das Verfahren ist im Vergleich zur Herstellung anderer Metalleffektpigmente aufwändiger. Ebenfalls als von (B) zu unterscheidende Zumischung in untergeordneter Menge können sogenannte „Cornflake-Pigment-Typen“ eingesetzt werden.

25

Es hat sich gezeigt, dass zur Lösung der der Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben der Einsatz von blättchenförmigen Metalleffektpigmenten (B) mit sogenannter Silberdollar-Morphologie besonders vorteilhaft ist. Typische Pigmente mit Silberdollar-Morphologie werden aus einem speziellen Metallgrieß mit sphärischer Morphologie hergestellt, der beim anschließenden Mahlen lediglich verformt und nicht zerkleinert wird. Besonders bevorzugt
30 sind Silberdollar-Pigmente aus Aluminium. Als typische, in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung einsetzbare Silberdollar-Pigmente sind beispielsweise die von der Firma Eckart als 3000er-Typen unter den Handelsnamen Hydrolux, Hydrolan oder Hydrolac (für Wasserbasislack stabilisierte Typen) vertriebenen Pigmente, geeignet.

35

Ganz besonders bevorzugt werden als Metalleffektpigmente (B) solche mit Silberdollar-Morphologie eingesetzt, die eine enge Teilchengrößenverteilung aufweisen. Die Teilchengrößenverteilung lässt sich messtechnisch als Summendurchgangskurve darstellen,

bei der der Prozentsatz der Teilchen unterhalb einer bestimmten Größe jeweils aufsummiert wird. Zur vereinfachten Beschreibung der Summendurchgangskurve werden drei Werte herangezogen: D_{10} als Maß für die Feinheit, D_{50} als mittlere Pigmentfeinheit/Mittelwert und D_{90} zur Charakterisierung des Grobanteils im Pigment. Diese Werte beschreiben die
5 Größenverteilung aller Metallpigmente mit hinreichender Genauigkeit. D_{50} -Werte liegen für Nasslackanwendungen zwischen ca. 5 μm und üblicherweise 55 μm . Bevorzugt sind in der vorliegenden Erfindung Metalleffektpigmente (B) mit D_{50} -Werten bis 30 μm . Der Abstand zwischen D_{10} - und D_{90} -Werten charakterisiert die Breite der Teilchengrößenverteilung. Je geringer der Abstand zwischen D_{10} - und D_{90} -Wert ist, desto enger ist die
10 Teilchengrößenverteilung, das heißt je kleiner der Quotient aus D_{90} - und D_{10} -Wert ist, desto enger ist die Teilchengrößenverteilung und desto bevorzugter sind die Teilchen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einsetzbar.

Die D_{10} -, D_{50} - und D_{90} -Werte werden mittels Lasergranulometrie bestimmt. Die Bestimmung
15 der Partikelgrößenverteilung erfolgt durch Auswertung der Streulichtintensität von Beugungsmustern in Abhängigkeit vom Streuwinkel. Hierbei wird das Laser-Granulometer Cilas 1064 der Firma Quantachrome eingesetzt. Die Proben werden derart vorbereitet, dass 1,5 g des Metalleffektpigments (B) zunächst in 10 ml Isopropanol mit Hilfe eines Flachpinsels
eindispersiert werden. Anschließend wird mit Isopropanol auf 100 ml Gesamtvolumen
20 aufgefüllt und die Pigmentaufschlämmung im Becherglas 5 Minuten in einem Ultraschallbad (Bandelin Sonorex TK 52) homogenisiert. Nach Ende der Ultraschallbehandlung wird die Probe durch Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers homogen gehalten. Die Messung der Partikelgrößenparameter erfolgt mit Hilfe der geräteeigenen Cilas-Software, wobei als
Messbereich in der Standardarbeitsanweisung (SOP) „A1“ gewählt wird. Die Messung erfolgt
25 in gereinigten Küvetten, wobei die Pigmentdispersion im Kreislauf durch die Messküvette geführt wird. Die Auswertung der Messung erfolgt automatisch durch die dem Lasergranulometer-eigene Software. Erhalten werden die Werte „Diameter at 10%“ (D_{10}), „Diameter at 50%“ (D_{50}), und „Diameter at 90%“ (D_{90}).

30 Besonders überraschend war, dass trotz enger Teilchengrößenverteilung ein ausreichend gutes Deckvermögen erhalten werden konnte.

Vorzugsweise weist das blättchenförmige Metalleffektpigment (B) einen Quotienten D_{90}/D_{10} von kleiner 4,5 besonders bevorzugt von kleiner 4 und ganz besonders bevorzugt von 2 bis
35 3 auf.

Typische blättchenförmige Metalleffektpigmente (B) sind beispielsweise Hydrolux 3590 (D_{10}

= 7 μm , D_{50} = 12 μm und D_{90} = 18 μm) oder Hydrolan 3560 (D_{10} = 10 μm , D_{50} = 15 μm und D_{90} = 24 μm).

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen an den blättchenförmigen
5 Metalleffektpigmenten (B) richtet sich wie oben beschrieben insbesondere nach dem Bindemittelgehalt. Auf die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Ganze bezogen beträgt der Gehalt an (B) vorzugsweise 0,75 bis 4,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,9 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1,2 bis 2,3 Gew.-%.

10 Werden als Metalleffektpigmente (B) die bevorzugten Silberdollar-Aluminiumpigmente eingesetzt, so liegen diese vorzugsweise oberflächenpassiviert vor. Eine Oberflächenpassivierung derartiger Pigmente wird beispielsweise in WO 2005/118722 (Seite 7, Zeilen 17 bis 29) beschrieben. Die Teilchengrößenverteilung sowie die D_{10} -, D_{50} - und D_{90} -
15 Werten werden dabei an den bereits oberflächenpassivierten bzw. oberflächenmodifizierten Pigmenten bestimmt.

Als Verdicker (C) (auch als Verdickungsmittel (C) bezeichnet) wird mindestens ein anorganischer Verdicker (C1) gewählt aus der Gruppe der Schichtsilikate eingesetzt. Insbesondere eignen sich Schichtsilikate der Untergruppe der Smektite, insbesondere mit
20 den Untergruppen Montmorillonit, Hektorit und dem synthetischen Laponit. Ein typischer Vertreter der anorganischen Verdicker ist ein unter dem Handelsnamen Laponite RD® erhältliches Natrium-Magnesium-Schichtsilikats.

Neben den anorganischen Schichtsilikaten (C1) müssen erfindungsgemäß ein oder mehrere
25 organische Verdicker (C2) eingesetzt werden. Diese werden vorzugsweise gewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt Viscalex HV30 (Ciba, BASF) und Polyurethanverdickern, wie beispielsweise dem Handelsprodukt Nopco ® DSX 1550 der Firma Cognis.

30 Als (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker (C2) werden solche bezeichnet, die neben Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch ein oder mehrere Acrylsäureester (das heißt Acrylate) und/oder ein oder mehrere Methacrylsäureester (das heißt Methacrylate) einpolymerisiert enthalten. Den (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-
35 Copolymerisat-Verdickern gemein ist, dass diese in alkalischem Medium, das heißt bei pH-Werten > 7, insbesondere > 7,5 durch Salzbildung der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, das heißt durch die Bildung von Carboxylatgruppen einen starken Viskositätsanstieg zeigen.

Werden (Meth)acrylsäureester eingesetzt, die aus (Meth)acrylsäure und einem C₁-C₆-Alkanol gebildet werden, so erhält man im wesentlichen nicht-assoziativ wirkende (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker, wie beispielsweise das oben genannte Viscalex HV30. Im wesentlichen nicht-assoziativ wirkende (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker werden in der Literatur auch als ASE-Verdicker („Alkali Soluble/Swellable Emulsion“, alkalisch lösliche/quellbare Emulsion oder Dispersion) bezeichnet. Diese sind in der vorliegenden Erfindung als (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker bevorzugt. Als (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker sind jedoch auch sogenannte HASE-Verdicker („Hydrophobically Modified Anionic Soluble Emulsions“, hydrophob modifizierte anionisch lösliche Emulsion oder Dispersion) einsetzbar. Diese werden erhalten, wenn als Alkanol anstelle oder zusätzlich zu den C₁-C₆-Alkanolen solche mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen, beispielsweise 7 bis 30, oder 8 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. HASE-Verdicker wirken im wesentlichen assoziativ verdickend. Die erfindungsgemäß eingesetzten (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker eignen sich aufgrund ihrer verdickenden Eigenschaften nicht als Bindemittel-Harze, sie fallen somit nicht unter die als Beimischung zu den Bindemitteln (A) erlaubten Poly(meth)acrylate und sind somit explizit verschieden zu allen anderen möglichen Poly(meth)acrylat-basierten Beimischungen, die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen eingesetzt werden können.

20

Als Polyurethanverdicker (C2) sind die in der Literatur als HEUR („Hydrophobically Modified Ethylene Oxide Urethane Rheology Modifiers“, hydrophob modifizierte Ethylenoxid-Urethan-Rheologieadditive) bezeichneten, assoziativ wirkenden Verdicker zu verstehen. Chemisch handelt es sich hierbei um nichtionische verzweigte oder unverzweigte Blockcopolymere aus Polyethylenoxid-Ketten, Polypropylenoxid-Ketten oder Poly(ethylenoxid-propylenoxid)-Ketten, die über Urethanbindungen miteinander verknüpft sind und die endständige langkettige Alkyl- oder Alkylengruppen mit 8 bis 30, vorzugsweise 10 bis 24 und besonders bevorzugt 12 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Aryl- oder alkylierte Arylgruppen mit 6 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 Kohlenstoffatomen tragen. Typische Alkylgruppen sind beispielsweise Dodecyl- oder Stearyl-Gruppen, eine typische Alkylengruppe ist beispielsweise eine Oleylgruppe, eine typische Arylgruppe ist die Phenylgruppe und eine typische alkylierte Arylgruppe ist beispielsweise eine Nonylphenylgruppe. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethan-Verdicker eignen sich aufgrund ihrer verdickenden Eigenschaften und Struktur nicht als Bindemittel-Harze, insbesondere als Bindemitteln (A). Sie sind somit explizit verschieden zu allen anderen möglichen Polyurethanen, die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen eingesetzt werden können.

35

Ganz besonders bevorzugt wird als organischer Verdicker (C2) eine Kombination aus einem (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker und einem Polyurethanverdicker eingesetzt. In einer besonderen Ausführungsform wird ein ASE-Verdicker zusammen mit einem HEUR-Verdicker eingesetzt.

5

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind wässrig, d. h., dass sie Wasser enthalten, worin die vorstehend beschriebenen Bestandteile (A), (B) und (C) dispergiert, emulgiert und/oder gelöst sind. Neben Wasser als flüssigem Hauptträgermedium können jedoch wasserlackübliche Mengen an organischen Lösemitteln enthalten sein. Der Gehalt an organischen Lösemitteln sollte jedoch möglichst 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nicht überschreiten. Vorzugsweise liegt der Gehalt an organischen Lösemitteln bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei maximal 23 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 22 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 21 bis 12 Gew.-%.

15

Der Gesamtfestkörpergehalt aller nicht flüchtigen Bestandteile beträgt mindestens 12,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 12,6 bis 17,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 13,0 bis 16,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Der Gesamtfestkörpergehalt lässt sich durch einstündiges Trocknen der Zusammensetzung bei 120 °C bestimmen.

20

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können noch mindestens eine weitere Komponente (D) enthalten. Im Falle der Verwendung fremdvernetzender Polyurethane (A) handelt es sich bei (D) um ein Vernetzungsmittel. Unter (D) fallen aber auch weitere gegebenenfalls neben dem Polyurethan-Bindemittel (A) enthaltende polyurethanfreie Bindemittel, wie beispielsweise Polyesterharze oder Poly(meth)acrylsäure- oder Poly(meth)acrylat-Harze.

25

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (D) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 14, Zeile 32, bis Seite 16, Zeile 14, bekannt. Vorzugsweise werden sie in den dort angegebenen Mengen verwendet. Als Vernetzungsmittel können auch unblockierte oder blockierte Polyisocyanate, Aminoplastharze, wie insbesondere Melamin-Formaldehyd-Vernetzer oder TACT verwendet werden.

30

Nicht zuletzt können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch mindestens ein typisches Lackadditiv in wirksamen Mengen als Zusatzstoff (E) enthalten. Beispiele geeigneter Lackadditive (E) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1,

35

Seite 16, Zeile 15, bis Seite 17, Zeile 5, bekannt. Andere Zusatzstoffe (E) umfassen beispielsweise auch Farbstoffe oder Farbpigmente organischer oder anorganischer Art. Als Zusatzstoffe (E) werden hierin jedoch nur solche verstanden, die verschieden von den unter die Bestandteile (A), (B), (C) und (D) zu subsumierenden Komponenten sind.

5

Komponente (E) kann somit auch von Komponente (B) verschiedene Effektpigmente enthalten. Da der Gehalt weiterer Effektpigmente zur Erzielung des Zwecks eines möglichst hohen metallischen Flops jedoch nicht notwendig ist, diesen sogar verhindern kann, sind solche erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt, die neben (B) keine weiteren

10 Effektpigmente enthalten. Ist lediglich eine weitere Erhöhung des Flops erwünscht ohne den anderen anwendungstechnischen Parametern Rechnung zu tragen, so kann die Zumischung geringer Anteile an PVD-Metalleffektpigmenten zu einer weiteren Zunahme des Flops beitragen.

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt vorzugsweise mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens. Dabei werden die vorstehend beschriebenen Bestandteile (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls (D) und/oder (E) in einem wässrigen Medium, insbesondere in Wasser, dispergiert, wonach man die resultierende Mischung homogenisiert. Methodisch gesehen, weist das erfindungsgemäße Verfahren keine

20 Besonderheiten auf, sondern kann mit Hilfe der üblichen und bekannten Mischverfahren und Mischaggregate, wie Rührkesseln, Dissolvern, Rührwerksmühlen, Knetern, statischen Mischern oder Extrudern, durchgeführt werden.

25

Wegen der zahlreichen besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Zusammensetzungen, insbesondere der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, können diese zahlreichen Verwendungszwecken

zugeführt werden.

30

Bevorzugt werden sie als Beschichtungsstoffe zur Herstellung einschichtiger und vorzugsweise mehrschichtiger, effektgebender Beschichtungen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden sie dabei als Wasserbasislacke zur Herstellung effektgebender sowie farb- und effektgebender Basislackierungen innerhalb von Mehrschichtlackierungen, bevorzugt Mehrschichtlackierungen für Kraftfahrzeuge, insbesondere hochwertigen PKW,

35 verwendet.

Ganz besonders bevorzugt werden die Mehrschichtlackierungen nach folgendem Verfahren hergestellt, wobei man

5 (1) mindestens einen erfindungsgemäßen Wasserbasislack auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat appliziert, wodurch mindestens eine Wasserbasislackschicht (1) resultiert,

(2) mindestens einen Klarlack auf die Wasserbasislackschicht (1) appliziert, wodurch mindestens eine Klarlackschicht (2) resultiert, und

10 (3) zumindest die Wasserbasislackschicht(en) (1) und die Klarlackschicht(en) (2) gemeinsam härtet, wodurch die Basislackierung (1) und die Klarlackierung (2) resultieren.

15 Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung erfolgt der Auftrag der einzelnen Lackschichten vorzugsweise im sogenannten Nass-in-nass-Verfahren. Beispiele solcher Nass-in-nass-Verfahren sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A1, Seite 17, Zeile 37, bis Seite 19, Zeile 22, bekannt.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Mehrschichtlackierungen erhältlich, indem das in obigem Schritt (1) eingesetzte grundierte Substrat ein mit einem Primer grundiertes Substrat ist, wobei der Primer in einem elektrostatischen Lackierverfahren (ESTA-Lackierung) aufgebracht wurde. Vorzugsweise werden zwei Primerschichten nacheinander mittels ESTA aufgebracht. Die Primerschicht bzw. Primerschichten besitzen
25 bevorzugt jeweils eine Trockenschichtdicke von 10 bis 25 μm . Werden die vorzugsweise zwei Primerschichten aufgebracht, so besitzt davon vorzugsweise jede eine Trockenschichtdicke von 10 bis 25 μm , besonders bevorzugt jede eine Trockenschichtdicke von 15 bis 20 μm .

30 In dieser bevorzugten Ausführungsform der Mehrschichtlackierung wird anschließend die erfindungsgemäße Beschichtungsmittel-Zusammensetzung einmal, vorzugsweise zweimal in einer Trockenschichtdicke von jeweils 4 bis 9 μm , besonders bevorzugt 5 bis 8 μm aufgebracht. Hierbei ist das Aufbringen mittels ESTA oder pneumatisch möglich. Bei einem zweimaligen Auftrag kann dieser zweimal pneumatisch, zweimal mittels ESTA oder einmal
35 mittels ESTA und einmal pneumatisch erfolgen. In letzterem Fall wird üblicherweise zunächst ein Auftrag mittels ESTA und der nachfolgende zweite Auftrag pneumatisch durchgeführt. Besonders vorteilhaft und überraschend ist es, dass sich die erfindungsgemäßen

Beschichtungsmittel auch mittels ESTA auftragen lassen und dabei die gewünschten Eigenschaften ergeben.

Der in Schritt (2) der bevorzugten Ausführungsform aufgebrauchte Klarlack wird vorzugsweise
5 einschichtig, besonders bevorzugt mittels ESTA in einer Trockenschichtdicke von vorzugsweise 25 bis 60 µm, besonders bevorzugt 30 bis 45 µm und ganz besonders bevorzugt 35 bis 40 µm aufgebracht.

Eine so hergestellte bevorzugte erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung besitzt
10 dementsprechend ein oder zwei, vorzugsweise zwei Primerschichten mit einer Trockenschichtdicke von jeweils 10 bis 25 µm, besonders bevorzugt jeweils 15 bis 20 µm sowie ein oder zwei, vorzugsweise zwei auf der einzigen oder letzten Primerschicht aufgebrauchte Lackschichten der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel-
Zusammensetzung mit einer Gesamt-Trockenschichtdicke von jeweils 8 bis 18 µm,
15 besonders bevorzugt jeweils 10 bis 16 µm und zuletzt eine Klarlackdeckschicht in einer Trockenschichtdicke von vorzugsweise 25 bis 60 µm, besonders bevorzugt 30 bis 45 µm und ganz besonders bevorzugt 35 bis 40 µm. Beim eingesetzten Klarlack handelt es sich um einen 2-Komponenten-Klarlack (2K-Klarlack) oder einen 1-Komponenten-Klarlack (1K-Klarlack), besonders bevorzugt einen 1K-Klarlack. Im Vergleich zu herkömmlichen
20 Lackierungen besitzt diese besonders bevorzugte Mehrschichtlackierung eine deutlich geringere Schichtdicke bei nach wie vor hervorragenden Eigenschaften. Auch ist diese in weniger Arbeitsschritten erhältlich und hinsichtlich des Lackverbrauchs günstiger.

Vorzugsweise haben die resultierenden erfindungsgemäßen effektgebenden und farb- und
25 effektgebenden Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen, einen Flop-Index FL_{X-Rite} von 15 oder höher, jeweils berechnet nach der Formel der Firma X-Rite:

$$FL_{X-Rite} = 2,69 (L^*_{15^\circ} - L^*_{110^\circ})^{1,11} / (L^*_{45^\circ})^{0,86}.$$

30 Überraschenderweise zeigen die betreffenden erfindungsgemäßen farb- und effektgebenden Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen im Vergleich zu lösemittelbasierten Lackierungen keine Hell-Dunkel-Schattierungen (Wolken) mehr.

35 Insgesamt weisen die erfindungsgemäßen effektgebenden Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen, ein hervorragendes

anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit, Zwischenschicht- und Klarlackhaftung sowie Substrathaftung hervorragend ausgewogen ist. Hervorzuheben ist dabei der hervorragende optische Gesamteindruck (Appearance) und das besonders stark ausgeprägte, vom Betrachtungswinkel abhängige Hell-Dunkel-Verhalten (metallischer Flop), der auf die von Lackstörungen freie erfindungsgemäße Basislackierung zurückzuführen ist. Außerdem zeigen die farb- und effektgebenden erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen, ästhetisch besonders ansprechende, elegante, effektvolle Farbeffekte mit geringem Sparkle-Effekt (Glitzereffekt).

Beste Ergebnisse werden erhalten, wenn für die erfindungsgemäße Zusammensetzung die bevorzugten und/oder besonders bevorzugten weiter oben angegebenen Bereiche betreffend den Gesamtbindemittelgehalt, Gehalt an Polyurethan-Bindemittel (A), Gesamtfestkörpergehalt, Gehalt an blättchenförmigen Metallpigmenten (B), Lösemittelgehalt und insbesondere das Gewichtsverhältnis von (B) zum Gesamtbindemittelgehalt sowie das Verhältnis des anorganischen Verdickers (C1) zum organischen Verdicker (C2) und der Gesamtgehalt an Verdicker (C) bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt eingehalten werden.

Eine typische besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält daher beispielsweise:

- blättchenförmige Metalleffektpigmente (B) in einem Anteil von 9,1 bis 20 Gew.-% bezogen auf den Bindemittelgehalt und/oder 0,75 bis 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung
- Bindemittel in einem Gesamtgehalt von 12 bis 14,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und erfüllt gegebenenfalls eines oder mehrere der folgenden Kriterien wie
 - einen Gehalt von mindestens 30 Gew.-% an Polyurethan-Bindemitteln (B) bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt
 - einen Gesamtfestkörpergehalt von 12,6 bis 17 Gew.-%
 - ein Gewichtsverhältnis der organischen Verdicker (C2) zu anorganischen Verdickern (C1) von $> 0,5$
 - einem Gesamtanteil an Verdicker (C) bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt von $< 12,5$ Gew.-% und
- einen Gehalt an organischen Lösungsmitteln von 12 bis 21 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Jeder der in der typischen besonders bevorzugten Zusammensetzung genannten Bereiche kann selbstverständlich innerhalb der erfindungsgemäßen Grenzen erweitert oder eingeschränkt werden. So lässt sich jeder einzelne der genannten Bereiche durch einen weiteren erfindungsgemäßen in der Beschreibung genannten Bereich ersetzen oder unter
5 Einbezug einer der genannten Ober- oder Untergrenze einschränken, ohne dass hierdurch das Wesen der Erfindung verändert wird. Beste Ergebnisse, insbesondere hinsichtlich des metallischen Flops der Beschichtungen sowie der Haftungseigenschaften und Glanzerhaltung insbesondere nach verschiedenen Belastungstests (SKK-Test und WOM-
10 Test) sind jedoch zu erwarten, wenn die besonders bevorzugten Bereiche eingehalten werden.

Herstellung der Lacksysteme E (erfindungsgemäß) und V (Vergleich)

Wasserbasislack E (erfindungsgemäß):

15

In einem Rührgefäß wurden 25 Gewichtsteile eines Verdickungsmittels (Paste eines Natrium-Magnesium-Schichtsilikats, Laponite® RD, 3-prozentig in Wasser) vorgelegt. Dazu wurden 19,80 Gewichtsteile der Polyurethandispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 40 09 858 A1, Spalte 16, Zeilen 10 bis 35, »C. Herstellung einer
20 wässrigen Polyurethanharzdispersion«, unter Rühren hinzugegeben. Zur resultierenden Mischung wurden unter Rühren 0,94 Gewichtsteile des handelsüblichen Netzmittels Surfynol® 100 (50-prozentig in Butylglykol) und 4,2 Gewichtsteile deionisiertes Wasser hinzugegeben. Anschließend wurden eine Mischung aus 3,33 Gewichtsteilen eines handelsüblichen wasserverdünnbaren Melaminformaldehydharzes (Cymel® 327) und 1,00
25 Gewichtsteilen einer wässrigen Polyesterharzdispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 40 09 858 A1, Spalte 16, Zeile 37 bis 59, »D. Herstellung einer wässrigen Polyesterharzdispersion«, 2,1 Gewichtsteile Butylglykol, 0,94 Gewichtsteile des handelsüblichen Netzmittels Surfynol® 100 (50-prozentig in Butylglykol) und 0,2
30 Gewichtsteile Dimethylethanolamin (10-prozentig in deionisiertem Wasser) unter Rühren hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde mit 3,12 Gewichtsteilen des polyurethanmodifizierten Polyacrylatharzes gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A1, Seite 7, Zeile 55, bis Seite 8, Zeile 23, »D. Herstellung des erfindungsgemäßen polyurethanmodifizierten Polyacrylates«, versetzt. Zur resultierenden Mischung wurden unter
35 Rühren 0,94 Gewichtsteile des handelsüblichen Netzmittels Surfynol® 100 (50-prozentig in Butylglykol), 1,24 Gewichtsteile einer 50-prozentigen Lösung des handelsüblichen assoziativen Polyurethanverdickers Nopco® DSX 1550 in Butylglykol und 0,52 Gewichtsteile des handelsüblichen, nicht assoziativ wirkenden Verdickers Viscalex® HV30

(Methacrylatcopolymerisat auf der Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)Acrylsäure) sowie portionsweise 18,72 Gewichtsteile Wasser hinzugegeben. Der resultierenden Mischung wurde eine Aluminiumeffekt-Pigmenteffectpaste aus 0,75 Gewichtsteilen Hydrolan 3560, 2,22 Gewichtsteilen Hydrolux 3590 der Firma Eckart, 2,98
5 Gewichtsteilen Propoxypropanol, 2,98 Gewichtsteilen Butylglykol und 5,9 Gewichtsteilen Mischlack der WO 2006/040284 A1 (Seite 14, Zeilen 17-27) unter Rühren zugegeben und anschließend noch 3,12 Isopronal zugegeben.

Die resultierende Mischung wurde homogenisiert.

10 Für die Applikation wurde der Wasserbasislack E mit einer zehnpromzentigen wässrigen Dimethylethanolamin-Lösung und deionisiertem Wasser auf einen pH-Wert von 7,8 bis 8,2 und eine Applikationsviskosität von 65-75 mPas bei 23°C und einer Scherung von 1.000 s⁻¹ eingestellt.

15 Der nicht flüchtige Anteil (1h 120°C) des E beträgt 14,6%.

Wasserbasislack V (Vergleich gemäß WO 2008/141768 A1):

In einem Rührgefäß wurden 26 Gewichtsteile eines Verdickungsmittels (Paste eines
20 Natrium-Magnesium-Schichtsilikats, Laponite® RD, 3-prozentig in Wasser) vorgelegt. Dazu wurden 10 Gewichtsteile der Polyurethandispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 40 09 858 A1, Spalte 16, Zeilen 10 bis 35, »C. Herstellung einer wässrigen Polyurethanharzdispersion«, unter Rühren hinzugegeben. Zur resultierenden Mischung wurden unter Rühren 1,0 Gewichtsteile des handelsüblichen Netzmittels Surfynol® 100 (50-
25 prozentig in Butylglykol) hinzugegeben. Anschließend wurden eine Mischung aus 1,7 Gewichtsteilen eines handelsüblichen wasserverdünnbaren Melaminformaldehydharzes (Cymel® 327) und 2,0 Gewichtsteilen einer wässrigen Polyesterharzdispersion gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 40 09 858 A1, Spalte 16, Zeile 37 bis 59, »D. Herstellung einer wässrigen Polyesterharzdispersion«, 1,0 Gewichtsteile Butylglykol, 1,0 Gewichtsteile
30 des handelsüblichen Netzmittels Surfynol® 100 (50-prozentig in Butylglykol) und 0,1 Gewichtsteile Dimethylethanolamin (10-prozentig in deionisiertem Wasser) unter Rühren hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde mit 1,6 Gewichtsteilen des polyurethanmodifizierten Polyacrylatharzes gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A1, Seite 7, Zeile 55, bis Seite 8, Zeile 23, »D. Herstellung des erfindungsgemäßen
35 polyurethanmodifizierten Polyacrylates«, versetzt. Zur resultierenden Mischung wurden unter Rühren 1,5 Gewichtsteile des handelsüblichen Netzmittels Surfynol® 100 (50-prozentig in Butylglykol), 0,2 Gewichtsteile des handelsüblichen Radikalfängers Tinuvin 123, 0,7

Gewichtsteile einer 50-prozentigen Lösung des handelsüblichen assoziativen Polyurethanverdickers Nopco® DSX 1550 in Butylglykol und 0,3 Gewichtsteile des handelsüblichen, nicht assoziativ wirkenden Verdickers Viscalex® HV30 (Methacrylatcopolymerisat auf der Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)Acrylsäure) sowie portionsweise 43,3 Gewichtsteile Wasser hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde mit einer Paste aus 3,7 Gewichtsteilen eines blättchenförmigen Aluminiumeffektpigments (B), hergestellt nach einem PVD-Verfahren (Alu-Hydroshine® WS3001 der Firma Eckart) und 3,7 Gewichtsteilen einer Mischung gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 102 40 972 A1, Seite 7, Absatz [0053], aus Viscalex® HV30, einem organischen Amin, Surfynol® 100, dem nicht-ionischen Tensid (Niotensid) Hydropalat® 3037 der Firma Cognis und Wasser versetzt.

Die resultierende Mischung wurde homogenisiert, wodurch der Wasserbasislack V resultierte.

Für die Applikation wurde der Wasserbasislack V mit einer zehnprozentigen wässrigen Dimethylethanolamin-Lösung und deionisiertem Wasser auf einen pH-Wert von 7,8 bis 8,2 und eine Applikationsviskosität von 30-40 mPas bei 23°C und einer Scherung von 1.000 s⁻¹ eingestellt.

Die folgende Übersicht stellt die Zusammensetzungen E und V hinsichtlich erfindungswesentlicher Unterschiede einander gegenüber:

Übersicht

| Merkmal | E | V |
|--|-------|-------|
| Gehalt an B) bezogen auf den Bindemittelgehalt der Zusammensetzung (in Gew.-%) | 13,6% | 5,01% |
| Gesamtfestkörper der Zusammensetzung (in Gew.-%) | 14,6% | 7,9% |
| Gehalt der Summe der Verdicker C1) und C2) bezogen auf den Bindemittelgehalt der Zusammensetzung (in Gew.-%) | 8,8 | 14,1 |
| Gewichtsverhältnis C2) zu C1) | 0,547 | 0,338 |

Herstellung der Mehrschichtlackierungen

Für die Herstellung der Mehrschichtlackierungen wurden Basislacke E (erfindungsgemäß) und V (Vergleich) verwendet.

Erfindungsgemäße Mehrschichtlackierungen E-MSL-EP-2K und E-MSL-EP-1K

Auf Karosserieblechen der Abmessung 30 mal 70 cm, die mit einer üblichen und bekannten, kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotauchlackierung beschichtet worden
5 waren, wurde ein handelsüblicher Wasserfüller der Firma BASF Coatings AG appliziert, wonach die resultierenden Füllerschichten während 5 Minuten bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet und in einem Umluftofen während 20 Minuten bei 160°C eingebrannt werden. Nach dem Abkühlen der Karosseriebleche auf 20°C wurde der
10 Wasserbasislack E in jeweils zwei Spritzgängen mit einem Auftragverhältnis von 60:40 appliziert. Der erste Auftrag erfolgte per elektrostatischer Hochrotation mit einer ECO Bell 2 der Firma Dürr (Abstand: 0,25 m; Ausflussmenge Lack: 150 ml/min; Drehzahl 45000 U/min-1; Spannung: 65kV). Anschließend wurde 30 s bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet. Der zweite Auftrag erfolgte pneumatisch (Abstand: 0,3 m; Ausflussmenge Lack: 200 ml/min; Zerstäuberluftmenge: 240 NI/min; Zerstäuberluftdruck: 4,8
15 bar; Hornluftmenge: 310 NI/min; Hornluftdruck: 5,2 bar). Es resultiert eine Trockenschichtdicke von 12 µm. Anschließend wurden die Wasserbasislackschichten 10 min bei Raumtemperatur und 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Nach dem Abkühlen der Karosseriebleche auf 20°C wurden die Wasserbasislackschichten mit einem handelsüblichen Zweikomponentenklarlack der Firma BASF Coatings AG (resultierend in der
20 erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung E-MSL-EP-2K) oder einem handelsüblichen Einkomponentenklarlack (resultierend in der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung E-MSL-EP-1K) entsprechend einer Trockenschichtdicke von 40 µm, überschichtet. Danach wurden die Füllerschichten, Wasserbasislackschichten und die Klarlackschichten während 30 Minuten bei 140°C (Zweikomponentenklarlack) bzw. 30 Minuten bei 130°C
25 (Einkomponentenklarlack) eingebrannt.

Vergleichs-Mehrschichtlackierungen V-MSL-PP-2K, V-MSL-PP-1K, V-MSL-EP-2K und V-MSL-EP-1K

Auf Karosserieblechen der Abmessung 30 mal 70 cm, die mit einer üblichen und bekannten,
30 kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotauchlackierung beschichtet worden waren, wurde ein handelsüblicher Wasserfüller der Firma BASF Coatings AG appliziert, wonach die resultierenden Füllerschichten während 5 Minuten bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet und in einem Umluftofen während 20 Minuten bei 160°C eingebrannt wurden. Nach dem Abkühlen der Karosseriebleche auf 20°C wurde der
35 Wasserbasislack V in jeweils zwei Spritzgängen appliziert. Der erste Auftrag erfolgte pneumatisch (Abstand: 0,5 m; Ausflussmenge Lack: 300 NI/min; Zerstäuberluftmenge: 320 NI/min; Zerstäuberluftdruck: 4,8 bar; Hornluftmenge: 380 NI/min; Hornluftdruck: 5,2 bar),

entsprechend einer Trockenschichtdicke von 2 bis 3 μm . Anschließend wurde während 2 Minuten bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgelüftet. Der zweite Auftrag erfolgte ebenfalls pneumatisch unter den vorstehend genannten Bedingungen, entsprechend einer Trockenschichtdicke von 2 bis 3 μm . Anschließend wurden die Wasserbasislackschichten während 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Nach dem Abkühlen der Karosseriebleche auf 20°C wurden die Wasserbasislackschichten mit einem handelsüblichen Zweikomponentenklarlack der Firma BASF Coatings AG (resultierend in der Vergleichs-Mehrschichtlackierung V-MSL-PP-2K) oder einem handelsüblichen Einkomponentenklarlack (resultierend in der Vergleichs-Mehrschichtlackierung V-MSL-PP-1K) entsprechend einer Trockenschichtdicke von 40 μm , überschichtet. Danach wurden die Füllerschichten, Wasserbasislackschichten und die Klarlackschichten während 30 Minuten bei 140°C (Zweikomponentenklarlack) und 30min bei 130°C (Einkomponentenklarlack) eingebrannt.

In einem zweiten Versuch wurde das Vergleichsbeispiel auch wie das erfindungsgemäße Beispiel mit ESTA/Pneumat (resultierend in den Vergleichs-Mehrschichtlackierung V-MSL-EP-2K (mit 2K-Klarlack) bzw. V-MSL-EP-1K (mit 1K-Klarlack)) lackiert. Die Ausflussraten wurden dem Festkörpergehalt entsprechend angepasst. Es resultierte eine Basislackschichtdicke von 6 μm .

Vergleich der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen mit den Vergleichsmehrschichtlackierungen

Alle Mehrschichtlackierungen wurden mit Hilfe eines Spektralphotometers der Firma X-Rite (MA48 Multi-Angle Spectrophotometer) vermessen. Aus den anhand der Mehrschichtlackierungen ermittelten Helligkeitswerten für die Betrachtungswinkel 15°, 45° und 110° kann der so genannte Flop-Index nach X-Rite nach der Formel

$$FL_{\text{X-Rite}} = 2,69 (L^*_{15^\circ} - L^*_{110^\circ})^{1,11} / (L^*_{45^\circ})^{0,86}$$

berechnet werden.

Das hinsichtlich des Vergleichs-Wasserbasislacks ausschließlich pneumatisch applizierte Vergleichsbeispiel V-MSL-PP-2K des wässrigen Basislacks auf Basis von PVD-Aluminium-Pigmenten, erzielte einen $FL_{\text{X-Rite}} = 26$.

Beim kombinierten Auftrag des wässrigen Basislacks auf Basis von PVD-Aluminium-Pigmenten mittels ESTA und Pneumat (Vergleichsbeispiel: V-MSL-EP-2K) reduzierte sich dieser Wert auf $FL_{X-Rite} = 20$.

- 5 Mit dem Messgerät BYKmac der Firma Byk Gardner wurde die Körnigkeit (Graininess) gemessen. Für die visuelle Wahrnehmung der Grobheit ist der Aufsichtswinkel bei 15° besonders wichtig. Bei Metallic-Lacken beschreibt der SG- 15° -Wert der sich aus der Sparkle-Fläche und der Intensität berechnet, die Homogenität, d.h. das Non-Sparkle-Verhalten (Streuung) der Lackierung. Alle diesbezüglichen Messungen erfolgten mit dem
- 10 Gerät BYKMac der Firma Byk-Gardner nach den der Dokumentation des Geräts zu entnehmenden Vorgehensweisen.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die erhaltenen Werte des Flop-Index nach X-Rite und den für die Bildung von Hell-Dunkel-Schattierungen (Wolken) wesentlichen Helligkeitswert

15 $L^*_{15^\circ}$ sowie die Graininess und den SG- 15° -Wert.

Tabelle 1

| Probe | $L^*_{15^\circ}$ | FL_{X-Rite} | Graininess | SG- 15° -Wert |
|--------------------------------|------------------|---------------|------------|----------------------|
| E-MSL-EP-2K | 150,6 | 17,5 | 3,1 | 1,33 |
| V-MSL-EP-2K | 150,6 | 20,0 | 2,85 | 0,88 |
| Ford Moondust Masterpanel | 137,4 | 14,3 | 3,74 | 2,96 |
| BMW Titansilber II Masterpanel | 121,2 | 11,6 | 3,72 | 2,03 |

Die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung E-MSL-EP-2K zeigt einen ähnlich guten Effekt

20 wie die PVD-Metalleffektpigment-basierte Vergleichs-Mehrschichtlackierung V-MSL-EP-2K, der von silberfarbenen Mehrschichtlackierungen des Stands der Technik (Ford, BMW) in der Kombination von Feinheit (Homogenität, charakterisiert durch den SG- 15° -Wert) oder visueller Beurteilung, Helligkeit ($L^*_{15^\circ}$) und Flopindex (FL_{X-Rite}) nicht annähernd erreicht wird.

25 Außerdem wurden die Mehrschichtlackierungen E-MSL-EP-2K und V-MSL-EP-2K in einem ersten Versuch für 4000 Stunden einer Weather-OMeter®-Bewitterung mittels eines Weather-OMeters der Firma Atlas Material Testing Technology LLC (WOM-Bewitterung nach SAE J 2527-04) unterworfen und in einem sich anschließenden Schritt für 72 Stunden einem Schwitzwasserkonstantklima-Test (SKK-Test; gemäß DIN EN ISO 6270-2 unterworfen. Vor

30 der WOM-Bewitterung, direkt nach der WOM-Bewitterung und direkt nach dem SKK-Test wurde die Haftfestigkeit im Gitterschnitt-Test nach DIN EN ISO 2409, der Glanz unter einem

Winkel von 20° sowie der Blasengrad nach DIN EN ISO 4628-2 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

| Probe | vor dem WOM-Test | nach 4000 Stunden WOM-Test | | nach zusätzlichen 72 Stunden SKK-Test | | |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|-------------|
| | Haftfestigkeit (Gitterschnitt) | Haftfestigkeit (Gitterschnitt) | Glanz 20° | Haftfestigkeit (Gitterschnitt) | Glanz 20° | Blasen-grad |
| E-MSL-EP-2K | GT0 | GT0 | 98 % | GT1 | 91 % | M0G0 |
| V-MSL-EP-2K | GT0 | GT2 | 99 % | GT5 | 86 % | M0G0 |

5

In den Tabellen 3 und 4 werden die mit dem 1K-Klarlack beschichteten erfindungsgemäßen und Vergleichs-Mehrschichtlackierungen den bereits oben beschriebenen Test-Verfahren (jedoch für abweichende Zeiträume) unterzogen.

10

Tabelle 3

| Probe | Vor dem SKK-Test | Nach 10 Tagen SKK-Test | | | |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|-------------|-----------------------|
| | Haftfestigkeit (Gitterschnitt) | Haftfestigkeit (Gitterschnitt) | Glanz 20° | Blasen-grad | Steinschlagfestigkeit |
| E-MSL-EP-1K | GT0 | GT0 | 98 % | M0G0 | 1,5 |
| V-MSL-EP-1K | GT0 | GT5 | 97 % | M3G2 | 3 |

Die Glanzmessung erfolgte nach DIN 67530.

15 Die Steinschlagfestigkeit wurde nach DIN EN ISO 20567-1 (Verfahren A) bestimmt. Je höher der Wert, desto schlechter ist die Steinschlagfestigkeit.

20

Tabelle 4

| Probe | vor dem 3000-Stunden WOM-Test | nach 3000 Stunden WOM-Test | nach zusätzlichen 72 Stunden SKK-Test | | |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------|-------------|
| | Haftfestigkeit (Gitterschnitt) | Haftfestigkeit (Gitterschnitt) | Haftfestigkeit (Gitterschnitt) | Glanz 20° | Blasen-grad |
| E-MSL-EP-1K | GT0 | GT0 | GT1 | 90 % | M0G0 |
| V-MSL-EP-1K | GT0 | GT5 | GT5 | 69 % | M3G2 |

Wie den in Tabellen 3 und 4 enthaltenen Meßergebnissen entnommen werden kann, sind insbesondere die Haftfestigkeit (im Gitterschnitt-Test) und der Glanz (bei 20°) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bei der Verwendung von Einkomponenten-Klarlacken nach dem SKK-Test bzw. einer Kombination aus WOM- und SKK-Test deutlich höher. Auch neigen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen nicht zur Blasenbildung.

10 **Prüfung auf Schleifflecken und Schleifriefenabdeckung mit Schleifpapier (800er Körnung) nach der Prüf-Vorschrift Nr. 4.7.3 der Firma Audi**

Tabelle 5

| Probe | Schleiffleck im Klarlack | Schleifriefen im Klarlack | Schleiffleck im Füller | Schleifriefen im Füller |
|-------------|--------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|
| E-MSL-EP-2K | 3 | 3 | 3 | 3 |
| V-MSL-EP-2K | 6 | 6 | 6 | 6 |

15 Die Bewertung erfolgte nach dem „Schulnoten“-Prinzip (1 = nicht sichtbar bis 6 = deutlich sichtbar).

20 Alle untersuchten, erfindungsgemäßen Lacke wiesen eine gute Ringleitungsstabilität und Standsicherheit auf. Auch sind alle Anforderungen hinsichtlich Wolkenneigung und Kocherbildung, die an Lacke in der Automobilserienlackierung gestellt werden, erfüllt.

Patentansprüche

1. Thermisch und/oder physikalisch härtbare wässrige Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen enthaltend

5

A) mindestens ein Polyurethan, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch härtbaren, thermisch selbstvernetzenden und/oder thermisch fremdvernetzenden, gesättigten, ungesättigten und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropften, ionisch und/oder nichtionisch stabilisierten Polyurethanen, als Bindemittel,

10

B) mindestens ein blättchenförmiges Metalleffektpigment, und

C) mindestens einen anorganischen Verdicker C1) gewählt aus der Gruppe der Schichtsilikate und mindestens einen organischen Verdicker C2) gewählt aus der Gruppe der (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker und Polyurethanverdicker,

15

wobei

i) der Gehalt an B), bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt der Beschichtungsmittel-Zusammensetzung > 15 Gew.-% beträgt,

ii) der Gesamtfestkörper bezogen auf die Beschichtungsmittel-Zusammensetzung $\geq 12,5$ Gew.-% beträgt,

20

iii) der Gesamtgehalt der Verdicker aus C1) und C2), bezogen auf den Gesamtbindemittelgehalt der Beschichtungszusammensetzung < 12 Gew.-% beträgt und

iv) das Gewichtsverhältnis C2) zu C1) $> 0,4$ beträgt.

25

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das blättchenförmige Metalleffektpigment (B) ein Aluminiumeffektpigment mit Silberdollar-Morphologie ist.

30

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das blättchenförmige Metalleffektpigment (B) eine Teilchengrößenverteilung charakterisiert durch $D_{90}/D_{10} < 5$ besitzt.

35

4. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das blättchenförmige Metalleffektpigment (B) eine mittlere Pigmentfeinheit D_{50} von 5 bis 30 μm aufweist.

5. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim anorganischen Schichtsilikat C1) um Laponit handelt.
- 5 6. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Verdicker C2)
ein (Meth)acrylsäure-(Meth)acrylat-Copolymerisat-Verdicker eingesetzt wird, in welchem als (Meth)acrylate solche einpolymerisiert sind, die aus (Meth)acrylsäure und einem C₄-C₆-Alkanol und/oder einem C₇-C₃₀-Alkanol gebildet sind
10 und/oder
dass als Verdicker C2)
ein hydrophob modifiziertes Ethylenoxid-Urethan (HEUR), wobei neben oder anstelle von Ethylenoxid- auch Propylenoxid-Einheiten enthalten sein können, eingesetzt wird.
- 15 7. Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich beim organischen Verdicker C2) um eine Mischung eines (Meth)acrylatcopolymerisats und Polyurethans handelt.
8. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis
20 7, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Polyurethan (A) und mindestens ein blättchenförmiges Metalleffektpigment (B) sowie Verdicker (C) in einem wässrigen Medium dispergiert werden und die resultierende Mischung homogenisiert wird.
9. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und der
25 nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8 hergestellten Zusammensetzungen als Beschichtungsstoffe und zur Herstellung von Beschichtungen.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe der Herstellung einschichtiger und mehrschichtiger effektgebender oder farb- und
30 effektgebender Beschichtungen dienen.
11. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen durch wobei:
- (1) mindestens ein Wasserbasislack auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat
35 appliziert wird, wodurch mindestens eine Wasserbasislackschicht (1) resultiert,

(2) mindestens ein Klarlack auf die Wasserbasislackschicht(en) (1) appliziert wird, wodurch mindestens eine Klarlackschicht (2) resultiert, und

5 (3) zumindest die Wasserbasislackschicht(en) (1) und die Klarlackschicht(en) (2) gemeinsam härtet, wodurch die Basislackierung (1) und die Klarlackierung (2) resultieren,

dadurch gekennzeichnet, dass

10 als Wasserbasislacke zur Herstellung der Wasserbasislackschicht(en) (1) Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt nach Anspruch 8 eingesetzt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei mindestens eine Wasserbasislackschicht (1)
15 mittels ESTA aufgetragen wurde.

13. Mehrschichtlackierung erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/052466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D5/36 C09D7/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | WO 2009/100938 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; LUEER INGO [DE]; WEGNER EGON [DE]) 20 August 2009 (2009-08-20) page 4, line 30 - line 34 page 5, line 26 - line 27 examples 4,5 | 1-13 |
| X | WO 02/053658 A2 (BASF COATINGS AG [DE]; WEGNER EGON [DE]; JANSING FRANK [DE]) 11 July 2002 (2002-07-11) claims 1-5,10-12; examples 1,2 | 1-13 |
| X | WO 2007/050295 A2 (EASTMAN CHEM CO [US]) 3 May 2007 (2007-05-03) claims 1,18; examples 4,5 | 1-13 |

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 18 May 2011 | Date of mailing of the international search report 25/05/2011 |
|--|--|

| | |
|--|--|
| 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 Matthijssen, J-J |
|--|--|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/052466

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| WO 2009100938 | A1 | 20-08-2009 | |
| | | CN 101945956 A | 12-01-2011 |
| | | DE 102008009481 A1 | 20-08-2009 |
| | | EP 2245097 A1 | 03-11-2010 |
| | | KR 20100111727 A | 15-10-2010 |
| ----- | | | |
| WO 02053658 | A2 | 11-07-2002 | |
| | | AT 336551 T | 15-09-2006 |
| | | AU 2002238472 A1 | 16-07-2002 |
| | | DE 10100195 A1 | 01-08-2002 |
| | | EP 1358278 A2 | 05-11-2003 |
| | | ES 2271095 T3 | 16-04-2007 |
| | | US 2004030003 A1 | 12-02-2004 |
| ----- | | | |
| WO 2007050295 | A2 | 03-05-2007 | |
| | | US 2007092653 A1 | 26-04-2007 |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052466

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09D5/36 C09D7/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO 2009/100938 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; LUEER INGO [DE]; WEGNER EGON [DE]) 20. August 2009 (2009-08-20) Seite 4, Zeile 30 - Zeile 34 Seite 5, Zeile 26 - Zeile 27 Beispiele 4,5 | 1-13 |
| X | WO 02/053658 A2 (BASF COATINGS AG [DE]; WEGNER EGON [DE]; JANSING FRANK [DE]) 11. Juli 2002 (2002-07-11) Ansprüche 1-5,10-12; Beispiele 1,2 | 1-13 |
| X | WO 2007/050295 A2 (EASTMAN CHEM CO [US]) 3. Mai 2007 (2007-05-03) Ansprüche 1,18; Beispiele 4,5 | 1-13 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" 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 | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 18. Mai 2011 | 25/05/2011 |

| | |
|--|---|
| 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 Matthijssen, J-J |
|--|---|

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052466

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2009100938 | A1 | 20-08-2009 | CN 101945956 A |
| | | | DE 102008009481 A1 |
| | | | EP 2245097 A1 |
| | | | KR 20100111727 A |
| ----- | | | |
| WO 02053658 | A2 | 11-07-2002 | AT 336551 T |
| | | | AU 2002238472 A1 |
| | | | DE 10100195 A1 |
| | | | EP 1358278 A2 |
| | | | ES 2271095 T3 |
| | | | US 2004030003 A1 |
| ----- | | | |
| WO 2007050295 | A2 | 03-05-2007 | US 2007092653 A1 |
| ----- | | | |