



(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2009/081943**  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2008 003 485.0**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2008/073459**  
(86) PCT-Anmeldetag: **24.12.2008**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **02.07.2009**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **27.01.2011**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B05D 1/36** (2006.01)  
**B05D 7/24** (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**2007-332809 25.12.2007 JP**

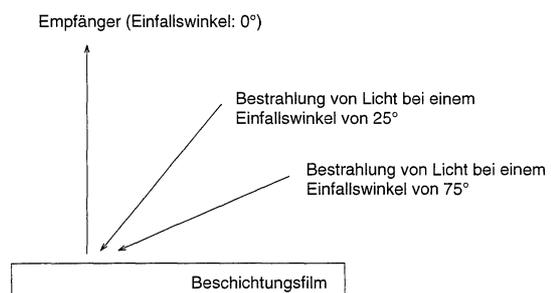
(74) Vertreter:  
**HOFFMANN & EITL, 81925 München**

(71) Anmelder:  
**Nippon Paint Co., Ltd., Osaka, JP; Toyota Jidosha  
Kabushiki Kaisha, Toyota-shi, Aichi-ken, JP**

(72) Erfinder:  
**Tsujioka, Hideaki, Neyagawa-shi, Osaka, JP;  
Shimada, Junji, Neyagawa-shi, Osaka, JP; Tanabe,  
Hisaki, Neyagawa-shi, Osaka, JP; Ogawa, Junya,  
Toyota-shi, Aichi, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms, das umfasst:  
Auftragen einer Grundbeschichtungszusammensetzung auf ein Substrat, um einen nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt 1),  
Auftragen einer Klarbeschichtungszusammensetzung auf den in Schritt 1 erhaltenen, nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm, um einen nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt 2), und  
Backen und Härten des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms und des nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilms der Schritte 1 und 2, um einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm zu bilden (Schritt 3), worin  
(a) der L-Wert des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms 70 bis 105 bei 25° Reflexion beträgt und der L-Wert des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms 20 bis 50 bei 75° Reflexion beträgt,  
(b) der  $\Delta L$ -Wert, erhalten durch Subtrahieren des L-Werts des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms von dem L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms bei 25° Reflexion,  $-0,3$  bis  $0,15$  beträgt, und  
(c) der  $\Delta L$ -Wert, erhalten durch Subtrahieren des L-Werts des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms von dem L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms bei 75° Reflexion,  $-0,2$  bis  $0,4$  beträgt, und worin...



**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG:

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG:

**[0002]** Im allgemeinen umfassen Beschichtungen auf Fahrzeugkarosserien, wie z. B. Automobilkarosserien, die Bildung eines Beschichtungsfilms, der einen Grundbeschichtungsfilm und einen Klarbeschichtungsfilm hierauf umfasst, d. h. die Bildung eines obersten Beschichtungsfilms. Insbesondere bildet der Klarbeschichtungsfilm die äusserste Oberflächenschicht unter diesen Beschichtungen auf der Fahrzeugkarosserie, wie z. B. der Automobilkarosserie. Daher muss der Klarbeschichtungsfilm verschiedene Eigenschaften aufweisen, wie z. B. Designeigenschaften, Säurebeständigkeit, Kratzfestigkeit usw.

**[0003]** Konventionelle Klarbeschichtungszusammensetzungen für die Auftragung auf Automobile umfassen Beschichtungszusammensetzungen im Wärmehärtungssystem, bei denen ein Acryl-Melaminharz eingesetzt wird. Bei dem System wird ein Melaminharz als Härtungsmittel eingesetzt. Daher zeigt der resultierende Beschichtungsfilm eine schlechtere Säurebeständigkeit. Folglich wäre der resultierende Beschichtungsfilm gegenüber saurem Regen empfänglich und brüchig. Entsprechend kann dies zu Beschichtungsversagen über die äussere Oberfläche führen.

**[0004]** Zusätzlich zu den Klarbeschichtungszusammensetzungen im Wärmehärtungssystem, bei denen ein Acryl-Melaminharz eingesetzt wird, sind z. B. Urethan-Beschichtungszusammensetzungen in der Technik bekannt (siehe Patentliteratur 1).  
Patentliteratur 1: Japanische Offenlegungsschrift (JP-A-2005-000787)

## OFFENBARUNG DER ERFINDUNG:

## Von der Erfindung zu lösendes Problem:

**[0005]** Die Urethan-Beschichtungszusammensetzungen können einen Beschichtungsfilm bereitstellen, der herausragende Säurebeständigkeit und Kratzfestigkeit aufweist. Jedoch können die Urethan-Beschichtungszusammensetzungen ein schlechteres Filmerscheinungsbild bereitstellen, was durch die Migration von Acrylharz (acrylischem Polyol) der Klarbeschichtungszusammensetzungen in einen nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm beim Bilden eines äussersten Beschichtungsfilms durch das Verfahren der sogenannten Zwei-Beschichtungs- und Ein-Back-Beschichtungsprozeduren verursacht wird, welches einen Schritt zum Backen über 120°C und zum Härten eines nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms und gleichzeitig eines nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilms aufweist.

**[0006]** In bestimmten Fällen, bei denen die Grundbeschichtungszusammensetzung glänzende Farbpigmente umfasst, d. h. wo die Grundbeschichtungszusammensetzung eine sogenannte Grundbeschichtungszusammensetzung für Metallicfarben ist, stört die Migration einiger Komponenten aus der Klarbeschichtungszusammensetzung in den nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm die Orientierung der glänzenden Farbpigmente hierin. Als Ergebnis tritt eine "Farbumkehr" in/über dem Grundbeschichtungsfilm auf. Die Farbumkehr ist ein Phänomen in/auf dem Grundbeschichtungsfilm, worin glänzende (top) (Highlight) Flächen verdunkelt sind und Zwischenton (abgestufte)-Flächen erhellt sind. Daher können die Designeigenschaften verschlechtert sein.

**[0007]** Entsprechend versagen die Urethan-Beschichtungszusammensetzungen dahingehend, einen Beschichtungsfilm mit herausragenden Designeigenschaften bereitzustellen, und daher sind die Urethan-Beschichtungszusammensetzungen nicht zur Bildung eines Klarbeschichtungsfilms auf einer Fahrzeugkarosserie geeignet, insbesondere auf einem Automobil, bei dem auf dem Markt herausragende Designeigenschaften erforderlich sind.

**[0008]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung beruht auf dem vorstehenden Problem und besteht darin, ein Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms mit herausragender Säurebeständigkeit und Kratzfestigkeit, sowie mit herausragenden Designeigenschaften bereitzustellen, einschliesslich der inhärenten herausragenden Designeigenschaften des Grundbeschichtungsfilms ohne Farbumkehr im Fall, dass der mehrschichtige Beschichtungsfilm einen Grundbeschichtungsfilm mit einer hohen Helligkeit (lightness va-

lue) umfasst, wie z. B. einen Metallic-Grundbeschichtungsfilm.

Mittel zum Lösen der Probleme:

**[0009]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms, das umfasst:

Auftragen einer Grundbeschichtungszusammensetzung auf ein Substrat, um einen nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt 1),

Auftragen einer Klarbeschichtungszusammensetzung auf den in Schritt 1 erhaltenen, nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm, um einen nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt 2), und

Backen und Härten des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms und des nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilms der Schritte 1 und 2, um einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm zu bilden (Schritt 3), worin

(a) der L-Wert des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms 70 bis 105 bei 25° Reflexion beträgt und der L-Wert des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms 20 bis 50 bei 75° Reflexion beträgt,

(b) der  $\Delta L$ -Wert, der erhalten wird durch Subtrahieren des L-Werts des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms von dem L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms bei 25° Reflexion, von  $-0,3$  bis  $0,15$  beträgt, und

(c) der  $\Delta L$ -Wert, der erhalten wird durch Subtrahieren des L-Werts des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms von dem L-Wert des mehrschichtigen

**[0010]** Beschichtungsfilms bei 75° Reflexion, von  $-0,2$  bis  $0,4$  beträgt, und worin die Klarbeschichtungszusammensetzung umfasst:

ein Acrylharz mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 4.000 bis 6.000 und einem Feststoffsäurewert von 1 bis 5 mg KOH/g, erhalten aus einer Monomermischung, umfassend 10 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmonomer-Feststoffe, eines langkettigen (Meth)acrylsäureestermonomers, ein carboxygruppe(n)haltiges (Meth)acrylmonomer und ein hydroxygruppe(n)haltiges (Meth)acrylmonomer, worin das langkettige (Meth)acrylsäureestermonomer einen Esterteil aus einer linearen Kohlenwasserstoffgruppe mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweist;

eine Polyisocyanatverbindung; und vernetzte Harzpartikel.

**[0011]** Die Klarbeschichtungszusammensetzung kann vernetzte Harzpartikel innerhalb des Bereichs von 0,1 bis 10 Gew.% umfassen, bezogen auf das Gesamtfeststoffgewicht der Klarbeschichtungszusammensetzung.

**[0012]** Zusätzlich kann das Verfahren zum Bilden eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms das Auftragen einer Zwischenbeschichtungszusammensetzung auf ein Substrat umfassen, um vor dem Schritt 1 einen Zwischenbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt P).

#### VORTEILHAFTE WIRKUNG DER ERFINDUNG:

**[0013]** Die vorliegende Erfindung kann einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm bereitstellen, der eine erhöhte Helligkeit, eine unterdrückte Farbumkehr und herausragende Designeigenschaften sowie herausragende Säurebeständigkeit und Kratzfestigkeit aufweist.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN:

**[0014]** [Fig. 1](#) ist eine schematische Ansicht, die die Messung von L-Werten veranschaulicht.

#### GENAUE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN:

**[0015]** Die vorliegende Erfindung wird nachstehend im Detail beschrieben.

**[0016]** Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms umfasst die Schritte: Auftragen einer Grundbeschichtungszusammensetzung auf ein Substrat, um einen nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm zu bilden, der das vorstehende Erfordernis (a) erfüllt (Schritt 1), Auftragen einer Klarbeschichtungszusammensetzung auf den nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm, der in Schritt 1 erhalten wurde, um einen nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt 2), und Backen und Härten des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms und des nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilms aus den Schritten 1 und 2, um einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm zu bilden, der die vorstehenden Erfordernisse (b) und (c) erfüllt (Schritt (3)).

**[0017]** Ein nicht-gehärteter Grundbeschichtungsfilm mit höherer Helligkeit, wie z. B. ein Metallic-Grundbeschichtungsfilm, neigt im allgemeinen dazu, bei der Zwei-Beschichtungs- und Ein-Back-Beschichtungsprozedur eine Farbumkehr in/über dem Beschichtungsfilm aufzuweisen, was die Beschichtungsfilmbildung mit herausragenden Designeigenschaften schwierig macht.

**[0018]** Andererseits umfasst die vorliegende Erfindung: Bilden eines nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms, der das vorstehende Erfordernis (a) erfüllt; Auftragen einer Klarbeschichtungszusammensetzung auf den nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm; und Backen und Härten der nicht-gehärteten Beschichtungsfilme; was einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm bereitstellen kann, der erhöhte Helligkeit, unterdrückte Farbumkehr und herausragende Designeigenschaften aufweist.

**[0019]** Das Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms der vorliegenden Erfindung kann einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm bereitstellen, der herausragende Designeigenschaften aufweist, was durch die Klarbeschichtungszusammensetzung verursacht wird, die ein Acrylharz enthält, das eine lange Kette aus einer linearen Kohlenwasserstoffgruppe mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweist. Dies kann die Migration von Acrylharz in der Klarbeschichtungszusammensetzung in den nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm bei der Bildung des obersten Beschichtungsfilms gemäss dem Zwei-Beschichtungs- und Ein-Back-Beschichtungsverfahren aufgrund der sterischen Hinderung der hierin vorhandenen linearen Kohlenwasserstoffgruppen vermeiden. Darüber hinaus scheint der höhere Säurewert des Acrylharzes effektiv zur Vermeidung der Migration des Acrylharzes in den nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm beizutragen.

**[0020]** Die Farben von Beschichtungsfilmen werden auf Grundlage des L-Werts im Highlight eines gehärteten Grundbeschichtungsfilms (Einzelfilms) in drei Gruppen eingeteilt: stark-gesättigte Farben mit einem L-Wert von kleiner als 40 ( $L < 40$ ), mittel-gesättigte Farben mit einem L-Wert von grösser als oder gleich 40 und weniger als 80 ( $40 \leq L < 80$ ) und leicht-gesättigte Farben mit einem L-Wert von grösser als oder gleich 80 ( $80 \leq L$ ).

**[0021]** Das Auftragen eines Klarbeschichtungsfilms auf einen Grundbeschichtungsfilm, der ein Metalleffektpigment (Glanzpigment, "luster Pigment") enthält und der einen höheren L-Wert aufweist (mittel-gesättigte Farbe oder leicht-gesättigte Farbe), kann einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm bereitstellen, der signifikante Flip-Flop-Eigenschaften und herausragende Designeigenschaften aufweist.

**[0022]** Andererseits kann sich der L-Wert leicht aufgrund einer geringen Fehlanordnung von Glanzpigmenten verändern, die auf einer Mischungsschicht zwischen einem Grundbeschichtungsfilm und einem Klarbeschichtungsfilm basiert, was zu einer Verringerung des L-Werts im Highlight, einem Anstieg des L-Werts im Zwischenton (shade) und einem Abbau der Flip-Flop-Eigenschaften führen kann. Im Gegensatz hierzu weist eine dunkel-gesättigte Farbe mit einem kleinen L-Wert im Highlight ihres gehärteten Grundbeschichtungsfilms eine geringe Veränderung des L-Werts aufgrund einer geringen Fehlanordnung von Glanzpigmenten auf, die auf einer Mischungsschicht zwischen einem Grundbeschichtungsfilm und einem Klarbeschichtungsfilm basiert, weil sie im Highlight einen kleineren L-Wert aufweist.

**[0023]** Somit war eine Klarbeschichtungszusammensetzung mit verbesserten Mischungsschichteigenschaften gegenüber einem Grundbeschichtungsfilm bei der Bildung von mehrschichtigen Beschichtungsfilmen erforderlich, insbesondere im Farbbereich von mittel-gesättigten Farben oder leichtgesättigten Farben.

**[0024]** Das Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms gemäss der vorliegenden Erfindung umfasst einen Schritt zum Auftragen einer Grundbeschichtungszusammensetzung auf ein Substrat, um einen nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt 1). Als Grundbeschichtungszusammensetzung kann eine ein Farbglanzpigment enthaltende Grundbeschichtungszusammensetzung verwendet werden, die eine Harzkomponente zur Bildung eines Grundbeschichtungsfilms, ein Farbglanzpigment, ein färbendes Pigment, ein Füllpigment, ein Lösungsmittel und dergleichen umfasst. Die Grundbeschichtungszusammensetzung kann vom Typ in einem wässrigen Lösungsmittel (d. h. auf Wasser basierend) oder vom Typ in einem organischen Lösungsmittel sein, einschliesslich einer Dispersion in einem wässrigen Lösungsmittel oder einer Dispersion in einem organischen Lösungsmittel. Das wässrige Lösungsmittel und das organische Lösungsmittel umfassen, sind jedoch nicht besonders beschränkt auf, solche konventionellen Lösungsmittel, die dem Fachmann bekannt sind.

**[0025]** Die zu der Grundbeschichtungszusammensetzung zugegebene Harzkomponente kann ein Harz zur Bildung eines Grundbeschichtungsfilms sein, das, falls erforderlich, in Kombination mit einem Härtungsmittel für das Harz verwendet werden kann. In der ein Farbglanzpigment enthaltenden Grundbeschichtungszusammensetzung kann die Harzkomponente das Farbglanzpigment und, falls notwendig, das färbende Pigment dis-

pergieren.

**[0026]** Das Harz zur Bildung eines Grundbeschichtungsfilms umfasst z. B. Acrylharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Alkydharze, Epoxyharze, Polyetherharze usw. Von diesen Harzen sind Acrylharze, Polyesterharze und Polyurethanharze bevorzugt. Es kann eines dieser Harze allein verwendet werden. Alternativ können zwei oder mehr dieser Harze in einer Kombination verwendet werden.

**[0027]** Im allgemeinen umfasst das Harz zur Bildung eines Grundbeschichtungsfilms Harze vom härtbaren Typ und Harze vom Lacktyp. Das Harz vom härtbaren Typ ist bevorzugt. Das Harz vom härtbaren Typ kann in einer Kombination mit einem Härtungsmittel für das Harz zur Bildung eines Grundbeschichtungsfilms verwendet werden, wie z. B. ein Melaminharz, eine (geblockte) Isocyanatverbindung, eine Oxazolinverbindung, eine Carbodiimidverbindung oder dergleichen. Das Härtungsmittel für das Harz kann zu der Harzkomponente zugegeben werden und dann einer Härtungsreaktion mit der Harzkomponente unter Erwärmen oder ohne Erwärmen, d. h. bei Raumtemperatur, unterzogen werden. Hierin kann das Harz vom härtbaren Typ in Kombination mit einem anderen Harztyp als dem Harz vom härtbaren Typ verwendet werden.

**[0028]** Falls das Harz in Kombination mit dem Härtungsmittel für das Harz verwendet wird, kann das Gewichtsverhältnis des Harzes zum Härtungsmittel (Harz/Härtungsmittel), bezogen auf den Feststoffgehalt der Beschichtungszusammensetzung, bevorzugt innerhalb des Bereichs von 90/10 bis 50/50, stärker bevorzugt im Bereich von 85/15 bis 60/40, liegen. Falls das Gewichtsverhältnis des Harzes zum Härtungsmittel grösser als 90/10 ist, worin der Gehalt des Härtungsmittels weniger als 10 beträgt, kann der resultierende Beschichtungsfilm eine unzureichende Vernetzung aufweisen. Falls das Gewichtsverhältnis kleiner als 50/50 ist, worin der Gehalt des Härtungsmittels mehr als 50 beträgt, kann die resultierende Beschichtungszusammensetzung verringerte Lagerungsstabilität und eine erhöhte Härtungsgeschwindigkeit aufweisen und kann daher einen Beschichtungsfilm mit verschlechtertem Erscheinungsbild bereitstellen.

**[0029]** Anstelle des vorstehend beschriebenen Härtungsmittels kann ein verethertes Melaminharz verwendet werden. Das veretherte Melaminharz kann durch Verethern eines Melaminharzes mit einem Alkohol, wie z. B. Methanol, Butanol oder dergleichen, erhalten werden.

**[0030]** Beispiele von Pigmenten in der Grundbeschichtungszusammensetzung umfassen schuppige Farbglanzpigmente (scaly luster color Pigments) aus einem Metall, wie z. B. Aluminium (oder Aluminiumoxid), Kupfer, Zink, Eisen, Nickel, Zinn oder einer Legierung hiervon oder dergleichen, die gefärbt sein können, und Mischungen hiervon; und nicht-gefärbte Farbglanzpigmente, die jedoch eine inhärente Farbe aufweisen, wie z. B. Interferenz-Farbglimmerpulver, Farbglimmerpulver, weisses Glimmerpulver, Graphit, Glasflocken oder dergleichen; usw.

**[0031]** Andere Pigmente ausser den vorstehend beschriebenen Farbglanzpigmenten umfassen z. B. Füllpigmente, wie z. B. Barytpulver, gefälltes Bariumsulfat, Bariumcarbonat, Gips, Ton, Silica, Talk, Magnesiumcarbonat und Aluminiumoxidweiss; und färbende Pigmente usw. Die färbenden Pigmente umfassen z. B. organische Pigmente, wie z. B. Azobeizenpigmente, Phthalocyaninpigmente, Indigopigmente, Perylenpigmente, Chinophthalonpigmente, Dioxazinpigmente, Chinacridonpigmente, Isoindolinonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Benzimidazolpigmente, Metallkomplexpigmente; und anorganische Pigmente, wie z. B. Chromgelb, gelbes Eisenoxid, rotes Eisenoxid, Titandioxid, Russ. Der Gehalt des Pigments kann in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften und der Entwicklung der gewünschten Farbe geeignet bestimmt werden. Es kann eines dieser Pigmente alleine verwendet werden. Alternativ können zwei oder mehr dieser Pigmente in einer Kombination verwendet werden.

**[0032]** Falls notwendig, kann die Grundbeschichtungszusammensetzung zusätzlich zu der/den vorstehend beschriebenen Komponente(n) geeigneterweise ein Wachs, wie z. B. ein Polyamidwachs, einschliesslich einer Gleitmitteldispersion, die ein aliphatisches Amid umfasst, und Polyethylenwachs, einschliesslich einer kolloidalen Dispersion, die ein Polyethylenoxid als Hauptkomponente umfasst; einen Härtungskatalysator; einen UV-Absorber; ein Antioxidans, ein Nivelliermittel (leveling agent); einen Oberflächenkonditionierer, wie z. B. Silicone und organische Polymere; ein Anti-Saggingmittel; ein Verdickungsmittel, ein Anti-Schaummittel; ein Gleitmittel; vernetzbare Polymerpartikel (z. B. Mikrogele); usw. umfassen. Das Additiv kann in einer Menge von 15 Gew.-Teilen oder weniger, auf Grundlage des Feststoffgehalts, relativ zu 100 Gew.-Teilen der Harzkomponente, zugegeben werden, um die Eigenschaften der Beschichtungszusammensetzung und hiermit die Eigenschaften des resultierenden Beschichtungsfilms zu verbessern.

**[0033]** Der Pigmentgehalt in der Grundbeschichtungszusammensetzung, relativ zum Feststoffgehalt der Be-

schichtungszusammensetzung, d. h. der Pigmentgewichtsgehalt ("pigment weight content" (PWC)), kann bevorzugt bis zu 65 Gew.% betragen. Es ist stärker bevorzugt, dass der PWC nicht weniger als 5 Gew.% beträgt. Hierin kann der Feststoffgehalt der Grundbeschichtungszusammensetzung bevorzugt innerhalb des Bereichs von 15 bis 60 Gew.% betragen.

**[0034]** Die Auftragsprozedur der Grundbeschichtungszusammensetzung umfasst z. B. eine Multischritt-, bevorzugt eine Zwei-Schritt-Beschichtung mittels elektrostatischem Lackieren (air electrostatic spraying) oder durch ein elektrostatisches Sprühbeschichtungsgerät mit Rotationszerstäuber. Diese Auftragsprozeduren können durchgeführt werden, um die Designeigenschaften des resultierenden Beschichtungsfilms zu verbessern. Zusätzlich kann die Grundbeschichtungszusammensetzung in einer Kombination des elektrostatischen Lackierens mit dem elektrostatischen Sprühbeschichtungsgerät mit Rotationszerstäuber aufgetragen werden. Die Dicke des resultierenden, getrockneten Grundbeschichtungsfilms kann bevorzugt innerhalb des Bereichs von 5 bis 50 µm, je einem Beschichtungsfilm, liegen, und stärker bevorzugt innerhalb des Bereichs von 10 bis 30 µm.

**[0035]** Der resultierende nicht-gehärtete Grundbeschichtungsfilm kann einem Vorerwärmen unterzogen werden. Die aufgetragene Grundbeschichtungszusammensetzung kann einem Vorerwärmen unterzogen werden, um einen nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm zu bilden, der als Ergebnis einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm mit einem exzellenten letztendlichen Erscheinungsbild bereitstellen kann. Hierin bezeichnet der Ausdruck "nicht-gehärtet" einen Zustand, in dem die aufgetragene Beschichtungszusammensetzung nicht vollständig gehärtet ist, was ferner einen Zustand umfasst, worin die aufgetragene Beschichtungszusammensetzung einem Vorerwärmen unterzogen worden ist. Das "Vorerwärmen" kann ohne Erwärmen durchgeführt werden, d. h. indem Stehengelassen wird, oder mit Erwärmen für ein 1 bis 10 Minuten bei einer Temperatur innerhalb des Bereichs von Raumtemperatur bis 100°C, was niedriger ist als die Temperatur im folgenden Erwärmungs-(d. h. Back-) und Härtungsschritt.

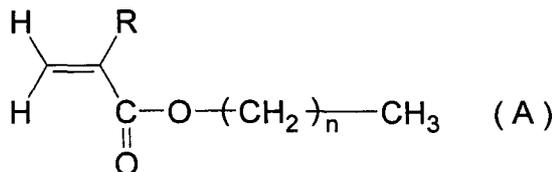
**[0036]** Der nicht-gehärtete Grundbeschichtungsfilm, der durch den vorstehenden Schritt 1 erhalten wird, weist einen L-Wert von 70 bis 105 bei 25° Reflexion und einen L-Wert von 20 bis 50 bei 75° Reflexion auf. Die vorliegende Erfindung umfasst: Bilden eines nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms mit L-Werten innerhalb des vorstehenden Bereichs; Auftragen einer nachstehend beschriebenen Klarbeschichtungszusammensetzung auf den nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm; und Backen und Härten der nicht-gehärteten Beschichtungsfilme, was einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm mit erhöhter Helligkeit, unterdrückter Farbumkehr und herausragenden Designeigenschaften bereitstellen kann. In der vorliegenden Anwendung ist der L-Wert (Helligkeitsindex) ein Helligkeitsindex in der Lab-Farbdifferenzformel (Hunters Farbdifferenzformel) und ist als höherer Weissgrad im Fall, dass ein höherer L-Wert gezeigt wird, und als höherer Schwarzgrad, im Fall, dass ein niedriger L-Wert gezeigt wird, anerkannt. In der vorliegenden Erfindung bezeichnet "L-Wert bei 25° Reflexion" einen L-Wert von einfallendem Licht, wenn ein zu vermessender Beschichtungsfilm mit Licht aus 25° bestrahlt wird, wobei die einfallende Position an der vertikalen Position gegenüber dem Beschichtungsfilm bei "0°" gesetzt ist, wie in [Fig. 1](#) gezeigt. Auf ähnliche Weise bezeichnet "L-Wert bei 75° Reflexion" einen L-Wert von einfallendem Licht, wenn ein zu vermessender Beschichtungsfilm mit Licht aus 75° bestrahlt wird. Der L-Wert kann unter Verwendung eines spektrofotometrischen Farbmessers mit einstellbarem Winkel gemessen werden, wie z. B. mit einem CM-512m3, hergestellt von Minolta Inc.

**[0037]** Nach dem Bilden der nicht-gehärteten Grundbeschichtungszusammensetzung im vorstehenden Schritt 1 wird eine Klarbeschichtungszusammensetzung auf den nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm aufgetragen, um einen nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilm zu bilden.

**[0038]** Die Klarbeschichtungszusammensetzung umfasst:  
ein Acrylharz mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 4.000 bis 6.000 und einem Feststoffsäurewert von 1 bis 5 mg KOH/g, erhalten aus einer Monomermischungen, umfassend ein langkettiges (Meth)acrylsäureestermonomer  
mit einem Esterteil aus einer linearen Kohlenwasserstoffgruppe mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen, ein carboxygruppe(n)haltiges (Meth)acrylmonomer und ein hydroxygruppe(n)haltiges (Meth)acrylmonomer;  
eine Polyisocyanatverbindung; und  
vernetzte Harzpartikel.

**[0039]** Das Acrylharz ist erhältlich/erhalten aus einer Monomermischung, die ein langkettiges (Meth)acrylatmonomer, das einen Esterteil aus einer linearen Kohlenwasserstoffgruppe mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweist, ein carboxylgruppe(n)haltiges (Meth)acrylmonomer und ein hydroxylgruppe(n)haltiges (Meth)acrylmonomer umfasst.

**[0040]** Das vorstehend beschriebene langkettige (Meth)acrylatmonomer umfasst z. B. ein Monomer, das durch die Formel (A) dargestellt wird:



worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist; und n eine ganze Zahl von 8 bis 14 ist.

**[0041]** Das langkettige (Meth)acrylatmonomer umfasst, ist jedoch nicht besonders beschränkt auf, vorausgesetzt, dass das Monomer einen Esterteil aus einer linearen Kohlenwasserstoffgruppe mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweist, Lauryl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat und dergleichen. Es kann eines dieser (Meth)acrylatmonomere einzeln verwendet werden. Alternativ können zwei oder mehr dieser (Meth)acrylatmonomere in Kombination verwendet werden.

**[0042]** Der Gehalt des langkettigen (Meth)acrylatmonomers kann bevorzugt innerhalb eines Bereichs von 10 bis 15 Gew.% liegen, relativ zum Gesamtgewicht des Monomerfeststoffgehalts in der Monomermischung. Wenn der Gehalt weniger als 10 Gew.% beträgt, kann es schwierig sein, den Einfluss des Klarbeschichtungsfilms auf den Grundbeschichtungsfilm adäquat zu kontrollieren. Wenn der Gehalt mehr als 15 Gew.% beträgt, kann dies zu dem Problem führen, dass eine schlechtere Anhaftung beim Wiederbeschichten hierauf auftritt.

**[0043]** Das vorstehend beschriebene carboxylgruppe(n)haltige (Meth)acrylmonomer umfasst, ist jedoch nicht besonders beschränkt auf, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäuredimer, Crotonsäure, Isocrotonsäure und Maleinsäure. Es kann eines der carboxylgruppe(n)haltigen (Meth)acrylmonomere einzeln verwendet werden. Alternativ können zwei oder mehr der carboxylgruppe(n)haltigen (Meth)acrylmonomere in Kombination verwendet werden. Von diesen carboxylgruppe(n)haltigen (Meth)acrylmonomeren sind Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt.

**[0044]** Die Verwendung des carboxylgruppe(n)haltigen (Meth)acrylmonomers kann einen Beschichtungsfilm mit herausragenden Designeigenschaften bereitstellen. Solch eine Bereitstellung scheint durch die mögliche Vermeidung der Migration des Acrylharzes in den Grundbeschichtungsfilm verursacht zu werden, weil eine Assoziation der Carboxylgruppe mit dem Acrylharz das scheinbare Molekulargewicht des Acrylharzes erhöhen kann.

**[0045]** Das vorstehend beschriebene hydroxylgruppe(n)haltige (Meth)acrylmonomer umfasst, ist jedoch nicht beschränkt auf, z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat, Allylalkohol, Methacrylalkohol, ein Addukt von Hydroxyethyl(meth)acrylat und  $\epsilon$ -Caprolacton usw. Es kann eines der hydroxylgruppe(n)haltigen (Meth)acrylmonomere einzeln verwendet werden. Alternativ können zwei oder mehr der hydroxylgruppe(n)haltigen (Meth)acrylmonomere in Kombination verwendet werden.

**[0046]** Die vorstehend beschriebene Monomermischung, die das langkettige (Meth)acrylatmonomer, das carboxylgruppe(n)haltige (Meth)acrylmonomer und das hydroxylgruppe(n)haltige (Meth)acrylmonomer umfasst, von denen jedes vorstehend beschrieben ist, kann das Acrylharz bereitstellen. Die Monomermischung kann ferner (ein) andere(s) ungesättigtes Monomer(e) umfassen.

**[0047]** Das/die andere(n) ungesättigte(n) Monomer(e) umfasst/umfassen z. B. (Meth)acrylate, umfassend Alkyl(meth)acrylate, worin der Alkylrest 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, wie z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, i-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, i-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; Cyclohydrocarbyl(meth)acrylate, wie z. B. Phenyl(meth)acrylat und Cyclohexyl(meth)acrylat; Isoboronyl(meth)acrylate; Polyalkylenglykol(meth)acrylate, wie z. B. (Poly)ethylenglykolmono(meth)acrylat, Polyethylenglykol (mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 2 bis 10)-mono(meth)acrylat; Alkoxyalkyl (mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen)(meth)acrylate; usw.

**[0048]** Das/die andere(n) ungesättigte(n) Monomer(e) umfasst/umfassen ferner (Meth)acrylamide; Vinylverbindungen, wie z. B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat, Vinyltoluol und Acrylnitril;

Crotonate;

Diester von ungesättigten zweibasigen Säuren, wie z. B. Maleinsäurediester und Itaconsäurediester; usw.

**[0049]** Es kann eines der anderen ungesättigten Monomere allein verwendet werden. Alternativ können zwei oder mehr der anderen ungesättigten Monomere in einer Kombination verwendet werden.

**[0050]** Das Polymerisationsverfahren zur Bereitstellung des Acrylharzes umfasst, ist jedoch nicht beschränkt auf, Polymerisationsverfahren, die dem Fachmann bekannt sind, wie z. B. Polymerisation in Lösung, Dispersionspolymerisation und Emulsionspolymerisation.

**[0051]** Das Acrylharz weist ein zahlengemitteltes Molekulargewicht ( $M_n$ ) im Bereich von 4.000 bis 6.000 auf. Falls das zahlengemittelte Molekulargewicht ( $M_n$ ) weniger als 4.000 beträgt, kann die resultierende Beschichtungszusammensetzung eine unzureichende Härte aufweisen. Falls das zahlengemittelte Molekulargewicht ( $M_n$ ) mehr als 6.000 beträgt, kann die resultierende Beschichtungszusammensetzung eine höhere Viskosität aufweisen, und daher könnte die resultierende Beschichtungszusammensetzung einen höheren Feststoffgehalt nicht ermöglichen.

**[0052]** Hierin kann das zahlengemittelte Molekulargewicht ( $M_n$ ) mittels Gelpermeationschromatografie (GPC) als ein berechneter Wert mittels eines Polystyrol-Standards bestimmt werden.

**[0053]** Das Acrylharz kann bevorzugt einen Säurewert im Bereich von 1 bis 5 mg KOH/g aufweisen, bezogen auf den Feststoffgehalt. Falls der Säurewert innerhalb des Bereichs liegt, kann die Assoziation des Acrylharzes mit der Carboxylgruppe erhöht werden, und daher kann das scheinbare Molekulargewicht des Acrylharzes ebenfalls erhöht werden. Dies kann die Migration des Acrylharzes in den Grundbeschichtungsfilm vermeiden und daher einen Beschichtungsfilm mit herausragenden Designeigenschaften bereitstellen.

**[0054]** Falls der Säurewert weniger als 1 mg KOH/g beträgt, wird solch eine Assoziation verringert, und dann wird es schwierig sein, das scheinbare Molekulargewicht des Acrylharzes zu erhöhen. Daher kann es in diesem Fall schwierig sein, einen Beschichtungsfilm mit herausragenden Designeigenschaften zu bilden. Falls der Säurewert mehr als 5 mg KOH/g beträgt, kann die resultierende Beschichtungszusammensetzung eine übermäßige Viskosität aufweisen, und dann könnte ein höherer Feststoffgehalt nicht möglich sein.

**[0055]** Das Acrylharz kann bevorzugt einen Hydroxylwert im Bereich von 50 bis 140 mg KOH/g aufweisen, bezogen auf den Feststoffgehalt. Falls der Hydroxylwert kleiner als 50 mg KOH/g ist, kann das Problem bestehen, dass die Härte verringert ist. Falls der Hydroxylwert grösser als 140 mg KOH/g ist, kann das Problem bestehen, dass der resultierende Beschichtungsfilm eine schlechtere Wasserbeständigkeit aufweist. Es kann stärker bevorzugt sein, dass der Hydroxylwert im Bereich von 80 bis 140 mg/KOH liegt. Hierin können der Säurewert und der Hydroxylwert durch Variieren des Mischungsverhältnisses der Ausgangsmomere eingestellt werden.

**[0056]** Das Acrylharz kann bevorzugt eine Glasübergangstemperatur (die nachstehend als Tg-Wert bezeichnet wird) im Bereich von  $-30$  bis  $50^\circ\text{C}$  aufweisen. Falls der Tg-Wert kleiner als  $-30^\circ\text{C}$  ist, kann das Problem bestehen, dass der resultierende Beschichtungsfilm eine verringerte Härte aufweist, und es kann das Problem bestehen, dass die Dicke des resultierenden Beschichtungsfilms in Abhängigkeit von der Veränderungstemperatur der Beschichtungszusammensetzung veränderlich ist. Falls der Tg-Wert grösser als  $50^\circ\text{C}$  ist, kann die resultierende Beschichtungszusammensetzung eine übermäßige Viskosität aufweisen und daher könnte die resultierende Beschichtungszusammensetzung keinen höheren Feststoffgehalt ermöglichen. Es kann stärker bevorzugt sein, dass das Acrylharz einen Tg-Wert im Bereich von  $-10$  bis  $30^\circ\text{C}$  aufweist.

**[0057]** Der Tg-Wert des Acrylharzes kann z. B. mittels einer Berechnung mit bekannten Tg-Werten der aufbauenden Monomere oder der Homopolymere hiervon sowie der Formulierung hiervon bestimmt werden.

**[0058]** Die Klarbeschichtungszusammensetzung umfasst eine Polyisocyanatverbindung. Beispiele der Polyisocyanatverbindung umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, Verbindungen mit zumindest zwei Isocyanatgruppen, welche umfassen:

aliphatische Isocyanate, wie z. B. Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HMDT) und Trimethylhexamethylendiisocyanat;

aliphatische cyclische Isocyanate, wie z. B. 1,3-Cyclopentandiisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat und 1,2-Cyclohexandiisocyanat;

aromatische Isocyanate, wie z. B. Xylylendiisocyanat (XDI), 2,4-Trilendiisocyanat (TDI) und 2,6-Trilendiisocyanat.

anat;  
alicyclische Isocyanate, wie z. B. Isophorondiisocyanat (IPDI) und Norbornandiisocyanatmethyl; und  
Multimere, wie z. B. Nurate, Biurate und Addukte hiervon, und Mischungen hiervon; usw.

**[0059]** Von diesen Polyisocyanatverbindungen sind Polyisocyanate in Nuratformen bevorzugt, die eine gute Wetterbeständigkeit bereitstellen können.

**[0060]** Das stöchiometrische Verhältnis der Gesamtheit der Carboxylgruppen und/oder der Hydroxylgruppen in dem Acrylharz zu den NCO-Gruppen in der Polyisocyanatverbindung (Gesamtheit der Carboxylgruppe(n) und der Hydroxylgruppe(n) in dem Acrylharz/NCO-Gruppe(n) in der Polyisocyanatverbindung) kann bevorzugt im Bereich von 1/1,5 bis 1,5/1 betragen. Falls das stöchiometrische Verhältnis kleiner als 1/1,5 ist, könnte eine ausreichende Härbarkeit nicht erreicht werden. Falls das stöchiometrische Verhältnis grösser als 1,5/1 ist, könnte der resultierende gehärtete Beschichtungsfilm exzessiv gehärtet und brüchig sein. Es kann stärker bevorzugt sein, dass das stöchiometrische Verhältnis im Bereich von 1,4/1 bis 1/1,4 liegt.

**[0061]** Die vernetzten Harzpartikel weisen eine Rheologiekontrollierende Wirkung auf, was eine effektive Vorbeugung gegenüber Verformen ("sagging") beim Beschichten oder Erwärmen sowie einen regulierten L-Wert des Beschichtungsfilms bereitstellt. Beispiele von vernetzten Harzpartikeln sind nicht besonders beschränkt, und sie können aus konventionellen vernetzten Harzpartikeln der Technik ausgewählt werden. Die vernetzten Harzpartikel können zu der Zusammensetzung innerhalb eines bevorzugten Bereichs von 0,01 bis 10 Gew.% zugegeben werden, bezogen auf den Feststoff-Harz-Gehalt der Klarbeschichtungszusammensetzung. Stärker bevorzugt kann der Bereich von 0,1 bis 10 Gew.% sein, und am stärksten bevorzugt kann der Bereich von 0,5 bis 5 Gew.% sein. Wenn die Menge weniger als 0,01 Gew.% beträgt, könnte die gewünschte Rheologiekontrollierende Wirkung nicht erhalten werden. Falls die zuzugebende Menge der vernetzten Harzpartikel mehr als 10 Gew.% beträgt, könnte der resultierende Beschichtungsfilm ein verschlechtertes Erscheinungsbild aufweisen.

**[0062]** Die Klarbeschichtungszusammensetzung kann einen UV-Absorber, einen gehinderten Amin-Lichtstabilisator, ein Antioxidans, einen Oberflächenkonditionierer usw. umfassen.

**[0063]** Die erfindungsgemässe Klarbeschichtungszusammensetzung kann bevorzugt eine Beschichtungszusammensetzung im Zwei-Pack-Härtungssystem sein, die eine Zusammensetzung, die das vorstehend beschriebene Acrylharz umfasst, und die Polyisocyanatverbindung umfasst.

**[0064]** In dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung des mehrschichtigen Beschichtungsfilms umfasst der Prozess zum Auftragen der Klarbeschichtungszusammensetzung z. B. die Auftragung mit einem elektrostatischen Sprühbeschichtungsgerät mit Rotationszerstäuber, das als sogenannte Micro-Micro-Bel oder Micro-Bel bezeichnet wird. Wenn die Klarbeschichtungszusammensetzung eine Beschichtungszusammensetzung im Zwei-Pack-Härtungssystem ist, können die zwei gepackten Zusammensetzungen vor dem Auftragen gemischt werden, und dann kann die resultierende Klarbeschichtungszusammensetzung entsprechend der vorstehend beschriebenen Beschichtungsprozedur aufgetragen werden. Erfindungsgemäss kann die Klarbeschichtungszusammensetzung so aufgetragen werden, dass die Dicke des getrockneten Beschichtungsfilms, der mit der Klarbeschichtungszusammensetzung gebildet ist, in dem resultierenden mehrschichtigen Beschichtungsfilm bevorzugt innerhalb des Bereichs von 20 bis 60 µm sein kann.

**[0065]** Der nicht-gehärtete Grundbeschichtungsfilm und der entsprechend den vorstehend beschriebenen Beschichtungsprozeduren hierauf gebildete nicht-gehärtete Klarbeschichtungsfilm werden simultan erwärmt (d. h. gebacken) und gehärtet, um einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm zu bilden. Das Erwärmen kann bei einer Temperatur bevorzugt im Bereich von 100 bis 180°C, und stärker bevorzugt im Bereich von 120 bis 160°C, durchgeführt werden. Die Erwärmungszeit und die Härtung können in Abhängigkeit von den Bedingungen, wie z. B. der Härtungstemperatur, variieren. Falls die vorstehend definierte Temperatur für das Erwärmen und Härten eingesetzt wird, liegt die Zeit geeigneterweise im Bereich von 10 bis 30 Minuten.

**[0066]** Somit weist der erhaltene mehrschichtige Beschichtungsfilm einen  $\Delta L$ -Wert von  $-0,3$  bis  $0,15$  auf, der durch Subtrahieren des L-Werts des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms von dem L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms bei 25° Reflexion erhalten wird, und er weist einen  $\Delta L$ -Wert von  $-0,2$  bis  $0,4$  auf, der erhalten wird durch Subtrahieren des L-Werts des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms von dem L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms bei 75° Reflexion. Der mehrschichtige Beschichtungsfilm mit einem  $\Delta L$ -Wert innerhalb des vorstehenden Bereichs weist herausragende Designeigenschaften und unterdrückte Farbumkehr auf.

**[0067]** Die Gesamtdicke des mehrschichtigen Beschichtungsfilms kann bevorzugt im Bereich von 30 bis 80  $\mu\text{m}$  liegen. Der mehrschichtige Beschichtungsfilm, der durch das vorstehend beschriebene Verfahren erhältlich/erhalten ist, kann herausragende Filmeigenschaften bereitstellen, wie z. B. Kratzfestigkeit, Säurebeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit, und kann daher herausragende Designeigenschaften bereitstellen.

**[0068]** Das verwendbare Substrat kann z. B. ein Metallformling, ein Kunststoffformling, ein geschäumter Artikel oder dergleichen sein. Das Substrat, auf dem der mehrschichtige Beschichtungsfilm für ein Automobil gebildet werden kann, umfasst geformte Metallartikel aus einem Substrat, das aus Eisen, Aluminium oder Zink oder einer Legierung hiervon oder dergleichen hergestellt ist, und geformte Kunststoffartikel und dergleichen. Bei der Bildung des erfindungsgemässen mehrschichtigen Beschichtungsfilms ist ein geformter Metallartikel einsetzbar und bevorzugt, auf dem eine kationische Galvanisierungs-Beschichtungszusammensetzung aufgetragen sein kann. Es ist bevorzugt, dass das Substrat auf seiner Oberfläche chemisch behandelt ist. Das Substrat kann ferner einen Galvanisierungs-Beschichtungsfilm hierauf mit einer Galvanisierungs-Beschichtungszusammensetzung umfassen. Die Galvanisierungs-Beschichtungszusammensetzung umfasst kationische Galvanisierungs-Beschichtungszusammensetzungen und anionische Galvanisierungs-Beschichtungszusammensetzungen. Die kationischen Galvanisierungs-Beschichtungszusammensetzungen sind wegen ihrer Korrosionsbeständigkeit bevorzugt.

**[0069]** Hierin kann das erfindungsgemässe Verfahren zur Bildung des mehrschichtigen Beschichtungsfilms ferner vor dem vorstehend beschriebenen Schritt 1 einen Schritt p zum Auftragen einer Zwischenbeschichtungszusammensetzung auf das Substrat umfassen, um einen Zwischenbeschichtungsfilm zu bilden. Die Zwischenbeschichtungszusammensetzung, die im Schritt P eingesetzt werden kann, umfasst konventionelle Zwischenbeschichtungszusammensetzungen, die dem Fachmann bekannt sind.

**[0070]** Die Zwischenbeschichtungszusammensetzung umfasst eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis und eine Beschichtungszusammensetzung vom Lösungsmitteltyp. Die Zwischenbeschichtungszusammensetzung kann als Komponenten hierin eine Harzkomponente zur Bildung eines Zwischenbeschichtungsfilms, ein färbendes Pigment, ein Füllpigment und ein wässriges Lösungsmittel und/oder ein organisches Lösungsmittel umfassen. Die Harzkomponente umfasst ein Harz zur Bildung eines Zwischenbeschichtungsfilms, und es kann in Kombination mit einem Härtungsmittel für das Harz zur Bildung des Zwischenbeschichtungsfilms verwendet werden, falls notwendig. Die Harzkomponente, das Härtungsmittel, das färbende Pigment, das Füllpigment und die anderen Additive und das Lösungsmittel, die zu der Zwischenbeschichtungszusammensetzung zugegeben werden können, können geeignet aus denjenigen ausgewählt werden, die bei der vorstehend beschriebenen Grundbeschichtungszusammensetzung angegeben sind.

**[0071]** Der Pigmentgehalt in der Zwischenbeschichtungszusammensetzung kann, bezogen auf den Feststoffgehalt der Beschichtungszusammensetzung, d. h. als Pigmentgewichtsgehalt (pigment weight content, PWC) bevorzugt im Bereich von 30 bis 65 Gew.% betragen. Es kann stärker bevorzugt sein, dass das PWC bis zu 50 Gew.% beträgt. Hierin kann der Feststoffgehalt der Zwischenbeschichtungszusammensetzung bevorzugt im Bereich von 35 bis 65 Gew.% liegen.

**[0072]** Die Auftragung der Zwischenbeschichtungszusammensetzung kann durch Sprühen, Walzenbeschichtung oder dergleichen durchgeführt werden. Zum Beispiel sind Beschichtungsprozeduren, wie z. B. elektrostatisches Lackieren mittels eines sogenannten "REACT" und ein elektrostatisches Sprühbeschichtungsgerät mit Rotationszerstäuber mittels der sogenannten "Micro-Micro-Bel ( $\mu\mu\text{-Bel}$ )", "Micro-Bel ( $\mu\text{-Bel}$ )", "Meta-Bel" oder dergleichen bevorzugt. Von diesen Prozeduren ist die Beschichtung mit einem elektrostatischen Sprühgerät mit Rotationszerstäuber besonders bevorzugt. Die Dicke des getrockneten Zwischenbeschichtungsfilms kann bevorzugt im Bereich von 5 bis 80  $\mu\text{m}$ , und stärker bevorzugt im Bereich von 10 bis 50  $\mu\text{m}$  liegen.

**[0073]** Der resultierende, nicht-gehärtete Zwischenbeschichtungsfilm kann einem Backen und Härten bei einer Temperatur im Bereich von 120 bis 160°C für eine gegebene Zeitspanne unterzogen werden, um einen gehärteten Zwischenbeschichtungsfilm zu bilden. Auf dem somit erhaltenen gehärteten Zwischenbeschichtungsfilm können die vorstehend beschriebene Grundbeschichtungszusammensetzung und die vorstehend beschriebene Klarbeschichtungszusammensetzung aufgetragen werden.

**[0074]** Hierin kann bevorzugt auf dem resultierenden nicht-gehärteten Zwischenbeschichtungsfilm die Grundbeschichtungszusammensetzung mittels Nass-auf-Nass-Beschichtung aufgetragen werden, und dann kann hierauf die Klarbeschichtungszusammensetzung aufgetragen werden, um den nicht-gehärteten Zwischenbeschichtungsfilm, den nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm und den nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilm in dieser Reihenfolge zu bilden. Falls die Klarbeschichtungszusammensetzung mittels Nass-auf-Nass-Be-

schichtung auf die nicht-gehärteten Grundbeschichtungszusammensetzung aufgetragen wird, kann die aufgetragene Zwischenbeschichtungszusammensetzung einem Vorerwärmen unterzogen werden, um einen nicht-gehärteten Zwischenbeschichtungsfilm zu bilden. Als Ergebnis kann ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm mit einem herausragenden letztendlichen Erscheinungsbild bereitgestellt werden.

#### BEISPIELE

**[0075]** Nachstehend wird die vorliegenden Erfindung ferner im Detail unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben, jedoch ist sie nicht auf diese Beispiele beschränkt. In den Beispielen bezeichnen die Ausdrücke "Teil(e)" "Gew.-Teil(e)", sofern nicht anders angegeben.

#### HERSTELLUNGSBEISPIEL (a)

**[0076]** Propylenglykolmonomethyletheracetat (448 Teile) wurde zu einem Reaktionsgefäss zugegeben, das mit einem Thermometer, einer Rührklinge, einem Stickstoffeinlassrohr, einem Kühler und einem Tropftrichter ausgerüstet war, und dann wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 120°C erwärmt. Es wurden 100 Teile Propylenglykolmonomethyletheracetat, 105 Teile tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und eine Monomermischung, bestehend aus 200 Teilen Styrol, 67 Teilen n-Butylacrylat, 100 Teilen Alkylmethacrylat, 270 Teilen Isobornylmethacrylat, 360 Teilen 4-Hydroxybutylacrylat und 3 Teilen Methacrylsäure zu dem Gefäss durch den Tropftrichter bei konstanter Geschwindigkeit über 3 Stunden zugetropft. Anschliessend wurde die Mischung für 0,5 Stunden bei 120°C belassen. Dann wurden 10 Teile tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, gelöst in 50 Teilen Propylenglykolmonomethyletheracetat, zu der Mischung bei konstanter Geschwindigkeit über 30 Minuten zugetropft. Die Mischung wurde unter Erwärmen bei 120°C für 1 Stunde belassen.

**[0077]** Folglich war das resultierende Produkt ein Acryl-Copolymer, das hierin nachstehend als Acryl-Copolymer "A" bezeichnet wird, mit berechnetem Tg: 5,3°C, Säurewert: 2 mg KOH/g und Hydroxylwert: 140 mg KOH/g (auf Grundlage des Feststoffgehalts), zahlengemitteltem Molekulargewicht (Mn): 4.600 und gewichtsgemitteltem Molekulargewicht (Mw): 11.300 (berechnet mittels GPC mit einem Polystyrol-Standard) und Feststoff-Harzgehalt: 62,5%.

**[0078]** Das verwendete Alkylmethacrylat war ACRYLESTER SL (hergestellt von Mitsubishi Rayon Co, Ltd.), worin das Mischungsverhältnis von Laurylmethacrylat zu Tridecylmethacrylat 4/6 (Laurylmethacrylat/Tridecylmethacrylat) auf Grundlage des Gewichts betrug.

#### HERSTELLUNGSBEISPIELE (b) UND (c)

**[0079]** Wie in der folgenden Tabelle 1 gezeigt, wurden die Acryl-Copolymere (B) und (C), die in der folgenden Tabelle 1 gezeigt sind, gemäss dem Herstellungsbeispiel (a) hergestellt, wobei ihre in Tabelle 1 gezeigten Formulierungen verwendet wurden.

TABELLE 1

		Acrylharz		
		A	B	C
Monomerformulierung	Styrol	200,0	200,0	100,0
	n-Butylacrylat	67,0	17,0	167,0
	Alkylmethacrylat*	100,0	150,0	0,0
	Isobornylmethacrylat	270,0	270,0	370,0
	4-Hydroxybutylacrylat	360,0	360,0	360,0
	Methacrylsäure	3,0	3,0	3,0
Gehalt des langkettigen (Meth)acrylatmonomers (in Gew.%)		10,0	15,0	0,0
Parameter des Harzes	Kalkulierter Tg(°C)	5,3	4,7	7,2
	Säurewert (mg KOH/g)	2	2	2
	Hydroxylwert (mg KOH/g)	140	140	140
	Zahlengemittelttes Molekulargewicht (Mn)	4.600	4.400	4.500
	Gewichtsgemittelttes Molekulargewicht (Mw)	11.300	10.500	10.800
	Feststoff-Harzgehalt (%)	62,5	62,5	62,6

\* Alkylmethacrylat: ACRYLESTER SL (hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), worin das Mischungsverhältnis von Laurylmethacrylat zu Tridecylmethacrylat 4/6 (Laurylmethacrylat/Tridecylmethacrylat) betrug, gewichtsbezogen

#### HERSTELLUNGSBEISPIEL (e)

Herstellung vernetzter Harzpartikel:

**[0080]** In ein Glasgefäß, ausgerüstet mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Stickstoffeinlassrohr, einem Kühler und einem Dekanter, wurden 213 Teile Bishydroxyethyltaurin, 208 Teile Neopentylglykol, 296 Teile Phthalsäureanhydrid, 376 Teile Azelainsäure und 30 Teile Xylol zugegeben. Die Inhaltsstoffe wurden dann erwärmt. Das durch die Reaktion gebildete Wasser wurde azeotrop zusammen mit Xylol entfernt.

**[0081]** Die Lösung wurde allmählich auf 210°C für etwa 3 Stunden nach dem Beginn des Rückflusses erwärmt, und das Rühren und Entwässern wurde fortgesetzt bis der Säurewert, äquivalent zu Carbonsäure, 135 mg KOH/g erreichte; die Lösung wurde dann auf 140°C gekühlt. Als nächstes wurden 500 Teile Cardula E10 (Glycidylversat, hergestellt von Shell Company) über 30 Minuten zugetropft. Anschliessend wurde das Rühren für 2 Stunden fortgesetzt, um die Reaktion zu vollenden. Das erhaltene Polyesterharz, das ein amphoterer Ion aufwies, besass einen Säurewert von 55 mg KOH/g (bezogen auf den Feststoffgehalt), einen Hydroxylwert von 91 und ein Mn von 1.250.

**[0082]** In einem korrosionsbeständigen Becher wurden 10 Teile des erhaltenen Polyesterharzes mit einem amphoterer Ion, 140 Teile deionisiertes Wasser, 1 Teil Dimethylethanolamin, 50 Teile Styrol und 50 Teile Ethylenglykoldimethacrylat heftig gerührt, um eine Monomersuspension zu bilden. Getrennt wurden 0,5 Teile Azobis-cyanovalerinsäure, 40 Teile deionisiertes Wasser und 0,32 Teile Dimethylethanolamin gerührt, um eine wässrige Initiatorlösung zu bilden.

**[0083]** In ein Glasgefäß, ausgerüstet mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Stickstoffeinlassrohr, einem Kühler und einem Dekanter, wurden 5 Teile des erhaltenen Polyesterharzes mit einem amphoterer Ion, 280 Teile deionisiertes Wasser und 0,5 Teile Dimethylethanolamin zugegeben und auf 80°C erwärmt. Dann wurden 251 Teile der Monomersuspension und 40,82 Teile der wässrigen Initiatorlösung simultan über 60 Minuten zugetropft, und die Mischung wurde für weitere 60 Minuten umgesetzt, um die Reaktion zu vollenden. Es wurde eine Emulsion, die vernetzte Harzpartikel mit einer Partikelgrösse von 55 nm, gemessen mit einem dynamischen Streuungsverfahren, enthielt, erhalten. Es wurde Butylacetat zu der Emulsion zugegeben, und

das Wasser wurde azeotrop unter reduziertem Druck entfernt, um das Lösungsmittel durch Butylacetat zu ersetzen. Es wurde eine Lösung, die vernetzte Harzpartikel (Harz-Feststoffgehalt: 20%) enthielt, erhalten.

Herstellung der Klarbeschichtungszusammensetzungen (A) bis (D):

**[0084]** Jedes der Acryl-Copolymere (A) bis (C) (68,68 Teile), 31,32 Teile Sumidule N-3300, hergestellt von Sika Bayer Urethane Co., Ltd. (eine Isocyanatverbindung in einer Isocyanuratform), 2 Teile Tinuvin 928 (UV-Absorber, hergestellt von Ciba Speciality Chemicals Co., Ltd.), 1 Teil Tinuvin 292 (Lichtstabilisator, hergestellt von Ciba Speciality Chemicals Company), 4 Teile vernetzte Harzpartikel und 0,1 Teile Modaflow (Oberflächenkonditionierer, hergestellt von Monsanto Company) wurden zugegeben und mit einem Rührer gerührt, um jede der Klarbeschichtungszusammensetzungen (A) bis (C) zu erhalten. Die Klarbeschichtungszusammensetzung (D) wurde auf die gleiche Weise wie die Klarbeschichtungszusammensetzung (A) hergestellt, ausser dass keine vernetzten Harzpartikel enthalten waren.

**[0085]** Jede der erhaltenen Klarbeschichtungszusammensetzungen (A) bis (D) wurde mit einem Verdüner, der sich aus Propylenglykolmonomethyletheracetat und 3-Ethoxyethylpropionat (Gewichtsverhältnis: 1:2) zusammensetzte, verdünnt, so dass sie eine Viskosität von 25 Sekunden aufwies (gemessen bei 20°C unter Verwendung der Nr. 4 Ford-Cup).

#### BEISPIELE 1, 2 UND VERGLEICHSBEISPIELE 1, 2

**[0086]** Es wurde eine kationische Galvanisierungs-Beschichtungszusammensetzung, erhältlich unter dem Handelsnamen "POWERTOP U-50" (hergestellt von Nippon Paint Co., Ltd.) auf ein mit Phosphat behandeltes Stahlblech aufgetragen und dann erwärmt und gehärtet, so dass die Dicke des resultierenden getrockneten Galvanisierungs-Beschichtungsfilms 25 µm betrug. Anschliessend wurde eine graue Zwischenbeschichtungszusammensetzung, erhältlich unter dem Handelsnamen "ORGA P-30" (hergestellt von Nippon Paint Co., Ltd.) auf den Beschichtungsfilm aufgetragen und dann erwärmt und gehärtet, so dass die Dicke des resultierenden getrockneten Zwischenbeschichtungsfilms 40 µm betrug, um ein Testblech herzustellen.

**[0087]** Jede der Grundbeschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis "AQUAREX AR-2000 1F7" (Handelsmarke, hergestellt von Nippon Paint Co., Ltd.) mit silberner Farbe, "AQUAREX AR-2000 4P7" (Handelsmarke, hergestellt von Nippon Paint Co., Ltd.) mit beiger Farbe, "AQUAREX AR-2000 4R3" (Handelsmarke, hergestellt von Nippon Paint Co., Ltd.) mit beiger Farbe und "AQUAREX AR-2000 1D2" (Handelsmarke, hergestellt von Nippon Paint Co., Ltd.) mit grauer Farbe wurden auf das Testblech aufgetragen, um einen nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm zu bilden.

**[0088]** Dann wurde jede der Klarbeschichtungszusammensetzungen (A) bis (D) auf den nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm mittels Nass-auf-Nass-Beschichtung aufgetragen. Das Blech wurde bei 140°C für 30 Minuten gebacken und getrocknet, um ein beschichtetes Testblech mit dem mehrschichtigen Beschichtungsfilm, erhalten durch die sogenannte Zwei-Beschichtungs- und Ein-Back-(2C1B)-Beschichtungsprozedur, herzustellen.

**[0089]** Hierin wurde der mehrschichtige Beschichtungsfilm, der den Grundbeschichtungsfilm und den Klarbeschichtungsfilm hierauf aufwies, auf das Blech so aufgetragen, dass die Dicke des getrockneten Grundbeschichtungsfilms 15 µm betrug und die Dicke des getrockneten Klarbeschichtungsfilms 40 µm betrug.

**[0090]** Separat wurde die Grundbeschichtungszusammensetzung in Silbermetallfarbe auf das andere Testblech so aufgetragen, dass die Dicke des getrockneten Grundbeschichtungsfilms 15 µm betrug, und dann bei 140°C für 30 Minuten gebacken und getrocknet, um ein beschichtetes Testblech mit einem einzelnen Grundbeschichtungsfilm herzustellen.

Bewertung:

**[0091]** Die so erhaltenen Beschichtungs-Testbleche wurden den folgenden Tests (1) und (2) unterzogen. Die erhaltenen Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

**TABELLE 2**

Beispiel 1						
L-Wert eines einzelnen, nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms	Grundbeschichtungs zusammensetzung	1F7	4P7	4R3	1D2	
	Farbbereich	leicht gesättigte Farbe			mittel gesättigte Farbe	
Klar- beschich- tungs- zusamen- setzung A	Highlight	100,92	93,31	88,24	78,71	
	Halbton	44,56	40,54	34,01	29,90	
	Highlight/Halbton	56,36	52,77	54,23	48,81	
	Highlight	100,71	93,18	88,23	78,83	
	Halbton	44,88	40,75	34,20	29,93	
	$\Delta L$ -Wert					
Designeigenschaften des mehr- schichtigen Beschichtungsfilms	Highlight	-0,21	-0,13	-0,01	0,12	
	Halbton	0,32	0,21	0,19	0,03	
		○	○	○	○	

**FORTSETZUNG TABELLE 2**

Beispiel 2						
L-Wert eines einzelnen, nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms	Grundbeschichtungs zusammensetzung	1F7	4P7	4R3	1D2	
	Farbbereich	leicht gesättigte Farbe				mittel gesättigte Farbe
Klarbeschichtungszusammensetzung B	Highlight	100,92	93,31	88,24	78,71	
	Halbton	44,56	40,54	34,01	29,90	
	Highlight/Halbton	56,36	52,77	54,23	48,81	
	Highlight	100,93	93,22	88,13	78,74	
	Halbton	44,83	40,72	34,12	29,91	
	L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms					
$\Delta L$ -Wert	Highlight	0,01	-0,09	-0,11	0,03	
	Halbton	0,27	0,18	0,11	0,01	
Designeigenschaften des mehrschichtigen Beschichtungsfilms		○	○	○	○	

**FORTSETZUNG TABELLE 2**

Vergleichsbeispiel 1						
L-Wert eines einzelnen, nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms	Grundbeschichtungs zusammensetzung	1F7	4P7	4R3	1D2	
	Farbbereich	leicht gesättigte Farbe			mittel gesättigte Farbe	
Klarbeschichtungszusammensetzung C	Highlight	100,92	93,31	88,24	78,71	
	Halbton	44,56	40,54	34,01	29,90	
	Highlight/Halbton	56,36	52,77	54,23	48,81	
	Highlight	98,60	91,76	87,68	78,38	
	Halbton	47,16	43,02	35,68	30,52	
	$\Delta$ L-Wert	Highlight	-2,32	-1,55	-0,56	-0,33
Designeigenschaften des mehrschichtigen Beschichtungsfilms	Halbton	2,60	2,48	1,67	0,62	
		xx	xx	x	$\Delta$	

## FORTSETZUNG TABELLE 2

Vergleichsbeispiel 2						
L-Wert eines einzelnen, nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms	Grundbeschichtungs zusammensetzung	1F7	4P7	4R3	1D2	
	Farbbereich	leicht gesättigte Farbe			mittel gesättigte Farbe	
Klarbeschichtungszusammensetzung D	Highlight	100,92	93,31	88,24	78,71	
	Halbton	44,56	40,54	34,01	29,90	
	Highlight/Halbton	56,36	52,77	54,23	48,81	
	Highlight	100,17	93,03	88,05	78,53	
L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms	Highlight	45,44	41,07	34,47	30,33	
	Halbton					
ΔL-Wert	Highlight	-0,75	-0,28	-0,19	-0,18	
	Halbton	0,88	0,53	0,46	0,43	
Designeigenschaften des mehrschichtigen Beschichtungsfilms		x	Δ	Δ	Δ	

(1) L-Wert:

**[0092]** Es wurde der Unterschied zwischen der Metallicfarbe des mehrschichtigen Beschichtungsfilms, gebildet gemäss der 2C1B-Beschichtungsprozedur, und der Metallicfarbe des entsprechenden einzelnen Grundbeschichtungsfilms gemessen.

**[0093]** Wie in der angehängten [Fig. 1](#) schematisch veranschaulicht ist, wurde die Messung mit einem CM-512m3, hergestellt von Minolta Inc., durchgeführt. Die L-Werte wurden bei Einfallwinkeln von 25° (was nachstehend als "Highlight" bezeichnet ist) und bei 75° (was nachstehend als "Halbton" bezeichnet ist), gemessen. Der ΔL-Wert wurde gemäss der folgenden Gleichung berechnet:

$\Delta L\text{-Wert} = (\text{L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms}) - (\text{L-Wert des einzelnen Grundbeschichtungsfilms})$

## (2) Visuell beobachtetes Erscheinungsbild:

**[0094]** Die Designeigenschaften des mehrschichtigen Beschichtungsfilms wurden visuell beobachtet und bewertet. Die Bewertungsbasis war wie folgt.

## Bewertungsbasis:

gut (O):	weist einen grossen $\Delta L$ im Highlight und Halbton und signifikante Flip-Flop-Eigenschaften auf
nicht gut ( $\Delta$ ):	weist einen kleinen $\Delta L$ im Highlight und im Halbton und schwache Flip-Flop-Eigenschaften auf
schlecht (x):	weist Mischbarkeit zwischen dem Grundbeschichtungsfilm und dem Klarbeschichtungsfilm und kaum Flip-Flop-Eigenschaften auf
ganz schlecht (xx):	weist eine ganz schlechte Mischbarkeit zwischen dem Grundbeschichtungsfilm und dem Klarbeschichtungsfilm und keine Flip-Flop-Eigenschaften auf.

**[0095]** Jedes der Beispiele 1 und 2 stellte einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm mit unterdrückter Farbumkehr und herausragenden Designeigenschaften bei allen Grundbeschichtungsfilmen 1F7, 4P7, 4R3 und 1D2 bereit.

**[0096]** Hingegen stellte das Vergleichsbeispiel 1, bei dem eine Klarbeschichtungszusammensetzung verwendet wurde, die ein Acrylharz ohne Alkylmethacrylat umfasste, einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm mit Farbumkehr des Grundbeschichtungsfilms und unterlegenen Designeigenschaften bereit.

**[0097]** Das Vergleichsbeispiel 2, bei dem eine Klarbeschichtungszusammensetzung ohne vernetzte Harzpartikel verwendet wurde, stellte ebenfalls einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm mit Farbumkehr des Grundbeschichtungsfilms und schlechteren Designeigenschaften bereit.

**[0098]** Die Vergleichsbeispiele 1 und 2 zeigen, dass ein höherer L-Wert des Grundbeschichtungsfilms, wie z. B. eine leicht gesättigte Farbe, zu einer stärkeren Farbumkehr führte.

## INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT:

**[0099]** Die vorliegende Erfindung kann eingesetzt werden, um einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm auf Fahrzeugen, wie z. B. Automobilen, zu bilden, insbesondere mit erhöhter Helligkeit, wie z. B. Metallicfarben, insbesondere um einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm auf Automobilen zu bilden, bei denen auf dem Markt herausragende Designeigenschaften gewünscht sind.

## ZUSAMMENFASSUNG

**[0100]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms, das umfasst:

Auftragen einer Grundbeschichtungszusammensetzung auf ein Substrat, um einen nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt 1),

Auftragen einer Klarbeschichtungszusammensetzung auf den in Schritt 1 erhaltenen, nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm, um einen nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt 2), und

Backen und Härten des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms und des nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilms der Schritte 1 und 2, um einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm zu bilden (Schritt 3), worin

(a) der L-Wert des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms 70 bis 105 bei 25° Reflexion beträgt und der L-Wert des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms 20 bis 50 bei 75° Reflexion beträgt,

(b) der  $\Delta L$ -Wert, erhalten durch Subtrahieren des L-Werts des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms von dem L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms bei 25° Reflexion,  $-0,3$  bis  $0,15$  beträgt, und

(c) der  $\Delta L$ -Wert, erhalten durch Subtrahieren des L-Werts des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms von dem L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms bei 75° Reflexion,  $-0,2$  bis  $0,4$  beträgt, und worin die Klarbeschichtungszusammensetzung umfasst:

ein Acrylharz mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 4.000 bis 6.000 und einem Feststoffsäurewert von 1 bis 5 mg KOH/g, welches erhalten ist aus einer Monomermischung, umfassend 10 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmonomer-Feststoffe, eines langkettigen (Meth)acrylsäureestermonomers, ein carboxygruppe(n)haltiges (Meth)acrylmonomer und ein hydroxygruppe(n)haltiges (Meth)acrylmonomer, worin das langkettige (Meth)acrylsäureestermonomer einen Esterteil aus einer linearen Kohlenwas-

serstoffgruppe mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweist;  
eine Polyisocyanatverbindung; und  
vernetzte Harzpartikel.

**[0101]** Die vorliegende Erfindung kann ein Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms bereitstellen, der herausragende Designeigenschaften, herausragende Säurebeständigkeit und Kratzfestigkeit aufweist.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- JP 2005-000787 [\[0004\]](#)

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms, das umfasst:  
Auftragen einer Grundbeschichtungszusammensetzung auf ein Substrat, um einen nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt 1),  
Auftragen einer Klarbeschichtungszusammensetzung auf den in Schritt 1 erhaltenen, nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilm, um einen nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt 2), und  
Backen und Härten des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms und des nicht-gehärteten Klarbeschichtungsfilms der Schritte 1 und 2, um einen mehrschichtigen Beschichtungsfilm zu bilden (Schritt 3), worin  
(a) der L-Wert des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms 70 bis 105 bei 25° Reflexion beträgt und der L-Wert des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms 20 bis 50 bei 75° Reflexion beträgt,  
(b) der  $\Delta L$ -Wert, erhalten durch Subtrahieren des L-Werts des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms von dem L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms bei 25° Reflexion,  $-0,3$  bis  $0,15$  beträgt, und  
(c) der  $\Delta L$ -Wert, erhalten durch Subtrahieren des L-Werts des nicht-gehärteten Grundbeschichtungsfilms von dem L-Wert des mehrschichtigen Beschichtungsfilms bei 75° Reflexion,  $-0,2$  bis  $0,4$  beträgt, und worin die Klarbeschichtungszusammensetzung umfasst:  
ein Acrylharz mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 4.000 bis 6.000 und einem Feststoffsäurewert von 1 bis 5 mg KOH/g, welches erhalten ist aus einer Monomermischung, umfassend 10 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmonomer-Feststoffe, eines langkettigen (Meth)acrylsäureestermonomers, ein carboxygruppe(n)haltiges (Meth)acrylmonomer und ein hydroxygruppe(n)haltiges (Meth)acrylmonomer, worin das langkettige (Meth)acrylsäureestermonomer einen Esteranteil aus einer linearen Kohlenwasserstoffgruppe mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweist;  
eine Polyisocyanatverbindung; und  
vernetzte Harzpartikel.
2. Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms gemäss Anspruch 1, worin die Klarbeschichtungszusammensetzung vernetzte Harzpartikel im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.% umfasst, bezogen auf das Gesamtfeststoffgewicht der Klarbeschichtungszusammensetzung.
3. Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms gemäss Anspruch 1 oder 2, worin das Verfahren das Auftragen einer Zwischenbeschichtungszusammensetzung auf ein Substrat vor dem Schritt 1 umfasst, um einen Zwischenbeschichtungsfilm zu bilden (Schritt P).

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

