

(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
23. Mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/40565 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12777

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. November 2001 (05.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 56 759.2 16. November 2000 (16.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÖHLER, Burkhard** [DE/DE]; Wiesdorfer Platz 10, 51373 Leverkusen (DE). **BAUMBACH, Beate** [DE/DE]; Heymannstrasse 34, 51373 Leverkusen (DE). **FÜSSEL, Christian** [DE/DE]; Ludwig-Jahn-Strasse 49, 47918 Tönisvorst (DE). **PROBST, Joachim** [DE/DE]; Humperdinckstrasse 42, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATINGS CONSISTING OF SPECIAL POLYOLS AND OXALIC ACID

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGEN AUS SPEZIELLEN POLYOLEN UND OXALSÄURE

(57) Abstract: The invention relates to coatings which are produced by baking in a mixture of polyols which are free of ester groups, and oxalic acid; to a method for producing said coatings and to substrates coated in this way.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Beschichtungen, hergestellt durch Einbrennen einer Mischung aus Polyolen, die frei von Estergruppen sind, mit Oxalsäure, ein Verfahren zu deren Herstellung und so beschichtete Substrate.



WO 02/40565 A2

Beschichtungen aus speziellen Polyolen und Oxalsäure

Die Erfindung betrifft Beschichtungen, hergestellt durch Einbrennen einer Mischung aus Polyolen, die frei von Estergruppen sind, mit Oxalsäure, ein Verfahren zu deren Herstellung und so beschichtete Substrate.

Polyole können bekanntlich mit Aminoharzen oder blockierten Isocyanaten bei höheren Temperaturen vernetzt werden (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition, Volume A18, Seite 404-405 und 414- 418). Dabei werden unerwünschte Stoffe abgespalten, wie z.B. Formaldehyd oder Blockierungsmittel.

Es bestand daher die Aufgabe, Einbrennlacke zu finden, die hauptsächlich unbedenkliche Produkte, wie z.B. Wasser, abspalten.

Es wurde nun gefunden, dass Mischungen aus Ester-freien Polyolen und Oxalsäure bei erhöhten Temperaturen zu lösungsmittelfesten, harten Beschichtungen vernetzen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Beschichtungen, erhältlich durch Einbrennen von Mischungen aus

- A) 1 Gew.-Teil Ester-freien Polyolen mit einem OH-Gehalt von 1 bis 10 %,
- B) 0,05 bis 1 Gew.-Teil Oxalsäure,
- C) 0,2 bis 5 Gew.-Teile organische Lösungsmittel und
- D) gegebenenfalls Pigmenten und Lackhilfsmitteln

bei Temperaturen von 120°C bis 250°C und einer Einbrenndauer von 1 bis 100 min auf Substraten.

Der Lackauftrag (aufbringen der Mischung auf Substrate) erfolgt durch Rakeln, Spritzen, Gießen oder Tauchen. Das Einbrennen erfolgt dann bei Temperaturen von 120°C bis 250°C in Anwesenheit von Luft oder Inertgas und dauert 1 bis 100 min.

Erfindungsgemäß einzusetzende esterfreie Polyole A) sind Copolymere aus Esterfreien vinylischen Monomeren, wie z.B. Styrol, 3- oder 4-Methylstyrol, Acrylnitril, alpha-Methylstyrol, Cyclohexylvinylether, Butylvinylether oder Methylvinylether, mit Ester-freien, OH-funktionellen, vinylischen Copolymeren, wie z.B. Allylalkohol, mit Ethenoxid oder Propenoxid hydroxyalkyliertem Allylalkohol, Hydroxymethylnorbornen, Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether, Hydroxyethylvinylether, Hydroxybutylvinylether oder Cyclohexandimethanolmonovinylether, die vorzugsweise mit Diisocyanaten, wie Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, Tolylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat vorverlängert werden.

Es können erfindungsgemäß auch esterfreie Monomere mit Allylglycidylether copolymerisiert werden, wobei dann der Epoxidring durch Wasser, Monoalkohole oder sekundäre Amine geöffnet wird und anschließend gegebenenfalls mit Diisocyanaten vorverlängert wird.

Auch die Umsetzungsprodukte aus Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan, Trimethyloläthan oder Pentaerythrit oder deren Umsetzungsprodukte mit Ethenoxid oder Propenoxid mit Diisocyanaten vorverlängert (Prepolymere), können erfindungsgemäß als Komponente A) eingesetzt werden.

Ebenfalls können durch Ketalgruppen geschützte Polyole, wie z.B. die Monoketale aus Pentaerythrit mit Aceton, Cyclohexanon oder Benzaldehyd, oder die Diketale aus Zuckeralkoholen, wie Sorbit oder Mannit, mit Aceton, Cyclohexanon oder Benzaldehyd mit Diisocyanaten zu Polykondensaten umgesetzt werden, wobei anschließend die Ketalschutzgruppen abgespalten werden.

Bevorzugt sind Komponenten A), die Urethangruppen enthalten.

Komponente B) ist Oxalsäure, die vorzugsweise vor der Mischung mit den anderen Komponenten in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid und/oder Dimethylformamid, vorgelöst wird, wobei die Lösung vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%ig ist.

5

Komponente C) sind z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Toluol, Xylol oder Gemische alkylierter Aromaten, esterhaltige Lösungsmittel, wie z.B. Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat oder Ethylacetat, etherhaltige Lösungsmittel, wie z.B. Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran oder dipolar-aprotische Lösungsmittel, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylcaprolactam, Dimethylsulfon oder Sulfolan, wobei die dipolar-aprotischen Lösungsmittel vorzugsweise zum Vorlösen der Oxalsäure eingesetzt werden.

15

Die Mischung der Komponenten A) bis D) kann prinzipiell in beliebiger Reihenfolge bei Temperaturen unter 50°C unter Scherung (z.B. Rühren) erfolgen. Vorzugsweise wird die Oxalsäure in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel vorgelöst, wobei die Zugabe dieser Lösung zu den anderen Komponenten zu beliebigen Zeiten erfolgen kann.

20

Die Mischung der Komponenten A) bis D) ist bei Raumtemperatur mindestens 2 Wochen stabil, so dass ein lagerfähiger Einkomponenten-Lack formuliert werden kann. Jedoch kann die Zudosierung der Lösung von Oxalsäure in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel auch unmittelbar vor der Applikation erfolgen.

25

Zusätzlich zur Oxalsäure können auch weitere Härter, wie z.B. Aminoharze, blockierte Isocyanate oder vorzugsweise Epoxide in Mengen von 1 bis 20 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile der Mischung A) bis D) zugesetzt werden.

30

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können auf allen oberhalb von 160°C stabilen Untergründen (Substrate), wie z.B. Metallen, Glas, Hochtemperatur-Kunststoffen oder mineralischen Untergründen, eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Substrate, beschichtet mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen.

Sie zeichnen sich durch eine hohe Härte und Lösungsmittelbetändigkeit aus. Beim Einbrennen werden nur die Lösungsmittel und Wasser (durch Veresterung der OH-Gruppen mit der Oxalsäure) abgegeben, aber keine Produkte, wie Formaldehyd oder Blockierungsmittel für Isocyanate.

Beispiele**Beispiel 1**

- 5 Man versetzt 270 g SAA (Styrol-Allylalkohol-Copolymer; Molmasse $M_n = 1600$, OH-Gehalt 6 %) mit 200 g MPA (Methoxypropylacetat), gibt 6,5 g MDI (4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan) in 34 g NMP (N-Methylpyrrolidon) hinzu und erhitzt 4 h auf 120°C.
- 10 Man versetzt 100 Gew.-Teile dieser Lieferform mit 30 Gew.-Teilen einer 33 %igen Lösung von Oxalsäure in NMP.

Beispiel 2

- 15 Man versetzt 300 g SAA in 286 g MPA mit 15,1 g HDI (Hexamethylendiisocyanat) und erhitzt 4 h auf 120°C.

Man versetzt 100 Gew.-Teile dieser Lieferform mit 30 Gew.-Teilen einer 33 %igen Lösung von Oxalsäure in NMP.

20

Beispiel 3

Man versetzt 300 g SAA in 286 g MPS mit 20 g IPDI (Isophorondiisocyanat) und erhitzt 4 h auf 120°C.

25

Man versetzt 100 Gew.-Teile dieser Lieferform mit 30 Gew.-Teilen einer 33 %igen Lösung von Oxalsäure in NMP.

Beispiel 4

Man versetzt 300 g SAA in 286 g MPA mit 17,7 g Bis(4-isocyanatocyclohexyl)-methan und erhitzt 4h auf 120°C.

5

Man versetzt 100 Gew.-Teile dieser Lieferform mit 30 Gew.-Teilen einer 33 %igen Lösung von Oxalsäure in NMP.

Die Mischungen nach den Beispielen 1 bis 4 werden in einer Nassfilmdicke von 180 µm auf eine Glasplatte aufgerakelt, bei 160°C 10, 20 und 30 min eingebrannt. Man erhält folgende Pendelhärten (nach König [s]):

10

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
10 min	166	172	136	174
20 min	177	180	166	174
30 min	180	182	144	177

Alle Beschichtungen sind gegen 100 Doppelhübe im MEK-Wischtest stabil.

15

Vergleichsbeispiel

Man erhitzt die Mischung aus 40 g Hydroxyethylmethacrylat, 40 g Styrol, 20 g Butylacrylat, 80 g MPA und 0,5 g Azobisisobutyronitril 24 h auf 65°C und 1 h auf 120°C.

20

Man versetzt mit 54 g einer 33 %igen Lösung von Oxalsäure in NMP.

Man brennt 30 min bei 160°C ein. Der Film ist klebrig und in MEK löslich.

25

Die OH-Gruppe ist über eine Estergruppe an das Lackharz gebunden. Dies verhindert offensichtlich eine Vernetzung der Mischung.

Patentansprüche

1. Beschichtungen, erhältlich durch Einbrennen von Mischungen aus
- 5 A) 1 Gew.-Teil Ester-freien Polyolen mit einem OH-Gehalt von 1 bis
 10 %,
- B) 0,05 bis 1 Gew.-Teil Oxalsäure,
- C) 0,2 bis 5 Gew.-Teile organische Lösungsmittel und
- D) gegebenenfalls Pigmenten und Lackhilfsmitteln
- 10 bei Temperaturen von 120°C bis 250°C und einer Einbrenndauer von 1 bis
 100 min auf Substrate.
- 2) Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen nach Anspruch 1, dadurch
- 15 gekennzeichnet, dass die Mischung der Komponenten A) bis D) auf einen
 Untergrund aufgebracht wird und 1 bis 100 min bei Temperaturen von 120°C
 bis 250°C eingebrannt wird.
- 3) Substrate, beschichtet gemäß Anspruch 1.
- 20