



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 026 722 A1** 2008.12.11

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 026 722.5**

(22) Anmeldetag: **06.06.2007**

(43) Offenlegungstag: **11.12.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 167/00** (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF Coatings Japan Ltd., Yokohama, Kanagawa, JP; BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte Leifert & Steffan, 40213 Düsseldorf

(72) Erfinder:

Taniguchi, Hitoshi, Totsuka, Yokohama, JP; Tsukamoto, Eishi, Totsuka, Yokohama, JP; Takagi, Hiroyuki, Totsuka, Yokohama, JP; Poppe, Andreas, Dr., 48324 Sendenhorst, DE; Klein, Günter, Dr., 48165 Münster, DE; Tomanek, Veronika, 59075 Hamm, DE; Giesen, Bianca, 59065 Hamm, DE; Wagner, Petra, 48324 Sendenhorst,

DE; Feldmann, Björn, 48165 Münster, DE; Holtschulte, Sabine, 48308 Senden, DE; Melzer, Julia, 48153 Münster, DE; Bricke, Tanja, 48317 Drensteinfurt, DE; Hilge, Oliver, 48317 Drensteinfurt, DE; Schnier, Benedikt, 48231 Warendorf, DE; Hottenbacher, Silke, 48165 Münster, DE; Clausen-Meiring, Ulrike, 48308 Senden, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE10 2004 026904 A1

EP 09 91 690 B1

WO 04/0 20 503 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Klarlackzusammensetzungen enthaltend hyperverzweigte, dendritische hydroxyfunktionelle Polyester**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Klarlackzusammensetzung, umfassend mindestens einen hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 , gemessen über DIN 53240, und einen Löslichkeitsparameter SP von $\leq 10,3$ sowie einen hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 , gemessen über DIN 53240, und einen Löslichkeitsparameter SP von $\leq 10,3$. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung des hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyesters, die Verwendung der Klarlackzusammensetzung zur Herstellung von Klarlackbeschichtungszusammensetzungen für die Automobilserienlackierung und mit ihr beschichtete Substrate.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Klarlackzusammensetzungen, die mindestens einen hypervverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyester enthalten, sowie hypervverzweigte, dendritische, hydroxyfunktionelle Polyester. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung hypervverzweigter, dendritischer, hydroxyfunktioneller Polyester, ihre Verwendung zur Herstellung von Klarlackbeschichtungszusammensetzungen für die Automobillackierung und mit ihnen beschichtete Substrate.

[0002] Klarlacke für die Automobillackierung verfügen vorzugsweise über gute optische Eigenschaften („Appearance“). Weiterhin ist es jedoch auch wünschenswert, dass die Klarlacke zur besseren Umweltverträglichkeit einen geringen Lösemittelgehalt, d. h. einen hohen Festkörperanteil aufweisen. Die Erhöhung des Festkörperanteils eines Klarlacks geht jedoch üblicherweise mit einer Verschlechterung der optischen Eigenschaften aufgrund der Erhöhung der Viskosität des Klarlacks einher.

[0003] Generell hängt die Viskosität einer Polymerlösung u. a. von der Dimension des Polymers, d. h. u. a. vom hydrodynamischen Radius des gelösten Moleküls ab. Der hydrodynamische Radius des Polymers wird vor allem durch die Solvation der Polymerketten durch das Lösemittel beeinflusst, die je nach Lösemittel unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Um somit eine geringe Viskosität trotz eines hohen Festkörperanteils einer Polymerlösung zu erreichen, ist es prinzipiell möglich, Lösemittel einzusetzen, die nur eine geringe Solvation der Polymerketten bewirken („theta-Lösemittel“). Nachteilig ist hierbei jedoch die nicht universelle Einsetzbarkeit dieser Lösemittel mit allen Polymeren und weiterhin die je nach eingesetzten Harzen hohen Kosten dieser Lösemittel.

[0004] Eine andere Möglichkeit, eine niedrige Lösungsviskosität und somit einen guten Verlauf („Levelling“) bei gleichzeitig hohem Festkörperanteil zu erreichen, ist der Einsatz sehr kompakter Makromoleküle, wie z. B. der Einsatz von Sternpolymeren und hypervverzweigten, dendritischen Verbindungen. Für derartige kompakte Makromoleküle in Lösung bzw. in Zusammensetzung ist bekannt, dass sie eine geringe Viskosität bei einem vergleichsweise hohen Festkörperanteil aufweisen (z. B. Roovers, J., *Macromolecules* 1994, 27, 5359–5364 und Roovers, J. et al, *Macromolecules* 1993, 26, 4324–4331). Dabei ist der Einsatz von Sternpolymeren nur für kurze Polymerketten-Armlängen geeignet, da bei hohen Konzentrationen Sternpolymere mit langen Polymerketten-Armen repulsiven Wechselwirkungen unterliegen, die zur quasi-kristallinen Ordnungsphänomenen in Lösung führen können. Diese Ordnungsphänomene führen zu einer Erhöhung der Viskosität, die aus den oben erwähnten Gründen nachteilig ist. Somit sind hypervverzweigte, dendritische Verbindungen, die nicht derartigen Ordnungsphänomenen unterliegen, generell zu bevorzugen.

[0005] Hypervverzweigte, dendritische Verbindungen, d. h. hypervverzweigte, dendritische Makromoleküle und Dendrimere, können allgemein als dreidimensionale, hochverzweigte Moleküle mit einer baumartigen Struktur beschrieben werden. Dendrimere sind hochsymmetrisch, während ähnliche Makromoleküle, die als hypervverzweigt und/oder dendritisch bezeichnet werden, in einem bestimmten Maß asymmetrisch sein können und dennoch die hochverzweigte baumartige Struktur beibehalten. Generell können Dendrimere mit enger Molmassenverteilung hergestellt werden, d. h. sie sind in diesem Fall monodisperse oder im wesentlichen monodisperse hypervverzweigte Makromoleküle. Für monodisperse Verbindungen ist das Verhältnis vom gewichtsmittlerem zu zahlenmittlerem Molekulargewicht (M_w/M_n) = 1, wohingegen bei im wesentlichen monodispersen Verbindungen $M_w/M_n \approx 1$ ist. Hypervverzweigte und dendritische Makromoleküle können üblicherweise ausgehend von einem Initiator oder Nukleus mit einer oder mehreren reaktiven Stellen und einer Zahl von Verzweigungsschichten („Generationen“) und gegebenenfalls einer Schicht von kettenbeendenden Molekülen hergestellt werden (divergenter Synthesansatz). Die fortgesetzte Replikation von Verzweigungsschichten ergibt normalerweise eine erhöhte Verzweigungsmultiplizität und gegebenenfalls oder gewünschtenfalls eine erhöhte Zahl von Endgruppen, Die Schichten werden üblicherweise Generationen und die Zweige Dendrone genannt.

[0006] Bindemittel auf Basis hypervverzweigter Polyester gehören zum Stand der Technik. So beschreibt zum Beispiel die US 6,569,956 B1 ein hypervverzweigtes Polyester-Polyol-Makromolekül mit einer Vielzahl darauf befindlicher äußerer und innerer Hydroxylgruppen, die zur Herstellung von Beschichtungszusammensetzungen mit hohem Festkörperanteil eingesetzt werden können. Die dort beschriebenen hypervverzweigten Makromoleküle weisen jedoch eine nur geringe Hydroxyfunktionalisierung auf, die für die Erzeugung harter und chemikalienbeständiger Beschichtungszusammensetzungen nachteilig sind.

[0007] Auch WO 03/093343 A1 beschreibt hochfunktionelle, hypervverzweigte, hydroxyfunktionelle Polyester, die in Beschichtungen und Lacken eingesetzt werden können. Die dort beschriebenen hochfunktionellen hy-

pervverzweigten Polyester sind jedoch molekular und strukturell uneinheitlich, so dass sie zwar mit geringem Aufwand herstellbar sind, jedoch nur bedingt zur Erzielung eines hohen Festkörperanteils unter gleichzeitiger Vermittlung guter optischer Eigenschaften in Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden können. Weiterhin sind die dort beschriebenen Polyester nicht allgemein verträglich mit unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln.

[0008] In WO 2004/020503 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von hypervverzweigten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyestern aus Dicarbonsäuren und Polyetherpolyolen, die mindestens 3 OH-Gruppen aufweisen, beschrieben, die in Lacken und Überzügen eingesetzt werden können. Die dort beschriebenen Polyester sind jedoch ebenfalls molekular uneinheitliche Polymere, die ebenfalls nur eingeschränkt zur Erhöhung des Festkörperanteils unter gleichzeitiger Vermittlung guter optischer Eigenschaften in Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden können. Weiterhin sind auch diese Polyester nicht allgemein lösemittelverträglich.

[0009] EP 991 690 B1 beschreibt ein Verfahren zur Synthese polymerer Polyalkohole, die im wesentlichen aus Polyestereinheiten aufgebaut sind, das hypervverzweigte, dendritische Polyester mit ungeschützten oder geschützten Hydroxyl-Endgruppen zur Verfügung stellt. Die Produkte nach dem Verfahren können mit verschiedenen Gruppen terminiert bzw. funktionalisiert werden. Ein Verwendungszweck der nach dem beschriebenen Verfahren herzustellenden Polyester wird nicht angegeben.

[0010] WO 93/17060 A1 offenbart ein hypervverzweigtes, dendritisches Makromolekül, das im wesentlichen aus Polyestereinheiten aufgebaut ist. Das Makromolekül ist aus einem Initiator mit mindestens einer Hydroxylgruppe zusammengesetzt, zu welchem mindestens eine Verzweigungsgeneration, die mindestens einen Kettenverlängerer umfasst, mit mindestens einer Carboxylgruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen hinzugefügt wird. Das Makromolekül ist gegebenenfalls kettenterminiert. Die dort beschriebenen hypervverzweigten, dendritischen Makromoleküle sind über das ebenfalls beschriebene Verfahren preiswert zugänglich. Die dort beschriebenen Makromoleküle eignen sich u. a. als Bindemittel für Systeme mit Strahlenhärtung. Ihr Einsatz in thermisch härtenden Klarlackzusammensetzungen wird jedoch nicht beschrieben. Weiterhin eignen sich die in WO 93/17060 A1 aufgeführten hypervverzweigten, dendritischen Makromoleküle nicht für den Einsatz in Klarlackzusammensetzungen mit einem hohen Festkörpergehalt und guten optischen Eigenschaften.

[0011] Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Klarlackzusammensetzung mit einem hochfunktionalisierten Bindemittel bereitzustellen, das geeignet ist zur Erzeugung von Beschichtungszusammensetzungen mit einem hohen Festkörperanteil und guter Oberflächenoptik.

[0012] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Klarlackzusammensetzung umfassend mindestens einen hypervverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 mg KOH/g gemessen über DIN 53240 und einem Löslichkeitsparameter SP von $\leq 10,3$. Der Löslichkeitsparameter SP wird gemäß dem im Journal of Applied Polymer Science, Vol. 12, 1968, S. 2359–2370 beschriebenen Verfahren bestimmt. Dazu wird jeweils 0,5 g Polyester mit 5 g Aceton verdünnt. Dann wird n-Hexan bzw. VE-Wasser (DIW = Deionized-Water) zutitriert, bis eine Trübung entsteht.

[0013] Der Löslichkeitsparameter SP lässt sich daraus wie folgt berechnen:

$$SP = \frac{\sqrt{V_{ml}} \cdot \delta_{ml} + \sqrt{V_{mh}} \cdot \delta_{mh}}{\sqrt{V_{ml}} + \sqrt{V_{mh}}},$$

mit

$$V_{ml} = (V_{Aceton} \cdot V_{n-Hexan}) / (\phi_{Aceton} \cdot V_{n-Hexan} + \phi_{n-Hexan} \cdot V_{Aceton}),$$

$$V_{mh} = (V_{Aceton} \cdot V_{DIW}) / (\phi_{Aceton} \cdot V_{DIW} + \phi_{DIW} \cdot V_{Aceton}),$$

$$\delta_{ml} = \phi_{Aceton} \cdot \delta_{Aceton} + \phi_{n-Hexan} \cdot \delta_{n-Hexan},$$

$$\delta_{mh} = \phi_{Aceton} \cdot \delta_{Aceton} + \phi_{DIW} \cdot \delta_{DIW},$$

wobei

V_{Aceton} , $V_{n-Hexan}$, V_{DIW} = molares Volumen des jeweiligen Lösemittels,

ϕ_{Aceton} , $\phi_{n-Hexan}$, ϕ_{DIW} = Volumenanteil des jeweiligen Lösemittels und

δ_{Aceton} , $\delta_{n-Hexan}$, δ_{DIW} = Löslichkeitsparameter SP des jeweiligen Lösemittels ($\delta_{Aceton} = 9,75 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$; $\delta_{n-Hexan} = 7,24 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$; $\delta_{DIW} = 23,43 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$).

[0014] Der Löslichkeitsparameter SP lässt sich durch die Wahl von Monomeren mit einer geeigneten Polarität bei der Herstellung der Bindemittel bzw. durch die nachträgliche Modifikation herkömmlicher Bindemittel mit

Substanzen einer geeigneten Polarität einstellen. Dabei ist wesentlich, dass die eingesetzten Monomere bzw. einer Modifikation dienenden Substanzen eine hinreichend niedrige Polarität aufweisen. So sind z. B. polare Monomere wie z. B. die OH-tragenden Verbindungen 4-Hydroxybutylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat nachteilig für den Einsatz in z. B. Acrylaten, da diese zu hohen SP-Werten führen. Nicht ganz so stark ausgeprägt ist der Einfluss von aromatischen Verbindungen, beispielsweise Styrol.

[0015] Auch für die nachträgliche Modifikation der Bindemittel ist es wesentlich, entsprechende Substanzen mit einer niedrigen Polarität auszuwählen. So können z. B. herkömmliche OH-funktionelle Bindemittel, insbesondere Polyester, durch Veresterung mit Monocarbonsäuren, insbesondere nicht-cyclischen aliphatischen Monocarbonsäuren, verestert werden, um niedrige SP-Werte zu erhalten.

[0016] Dabei ist jedoch wesentlich, dass die unpolaren Monomere bzw. Substanzen für die nachträgliche Modifikation nicht zu langkettig werden, da dies zu schlechten Ergebnissen bei den Kratzfestigkeits-, Chemikalienbeständigkeits- und Härtetests führt.

[0017] Vorzugsweise ist zur Erreichung optimaler Ergebnisse im Mittel mindestens eine Hydroxyfunktion des Polyesters mit mindestens einer Säure ausgewählt aus der Gruppe der isomeren C₈-C₉-Monocarbonsäuren verestert. Insbesondere kann so ein zufrieden stellender Restglanz erreicht werden. Die vorgenannt beschriebene Veresterung mit mindestens einer C₈-C₉-Carbonsäure wird auch synonym als „Säuremodifikation“ bezeichnet.

[0018] Der Polyester in derartigen Klarlackzusammensetzungen weist bevorzugt eine Hydroxylzahl von > 180 mg KOH/g, bevorzugt 185–240 mg KOH/g bestimmt gemäß DIN 53240 und eine Hydroxyfunktionalität (gegeben über die Anzahl der freien und der veresterten Hydroxygruppen des hydroxyfunktionellen Polyesters) von größer als 16 auf. Derartige Klarlackzusammensetzungen verfügen über eine ausreichende Mikrohärtigkeit (d. h. > 90 N/mm², bestimmt gemäß DIN EN ISO 14577 mit Hilfe des Fischerscope Meßgerätes der Firma Fischer mit einer maximalen Kraft von 25,6 mN) und sind kratzfest und chemikalienbeständig.

[0019] Vorzugsweise ist der Rest der isomeren C₈-C₉-Monocarbonsäure gesättigt. Derartige Klarlackzusammensetzungen weisen eine gute Witterungsstabilität auf.

[0020] Besonders vorteilhafte Eigenschaften im Sinne der Erfindung resultieren, wenn der Rest der C₈-C₉-Monocarbonsäure der Rest von Octansäure oder Isononansäure ist. Besonders bevorzugt wird als C₈-C₉-Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

[0021] Der Polyester weist bevorzugt eine Säurezahl ≤ 6, bevorzugt 0–5,5 bestimmt gemäß DIN 53402 auf. Solche Säurezahlen der Polyester in den beschriebenen Klarlackformulierungen führen zu einer besseren Verträglichkeit dieser Polyester mit anderen Lackrohstoffen und zu einem verbesserten Verlauf.

[0022] Der Polyester verfügt weiterhin bevorzugt über ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500–4000 g/mol, bevorzugt 2000–3500 g/mol bestimmt über GPC mit einem Polystyrolstandard in THF mit 0,1 mol/l Essigsäure. Ein solches niedriges Molekulargewicht kombiniert mit einer entsprechend engen Molekulargewichtsverteilung des dendritischen Polyesters führt allgemein zu einer besseren Verträglichkeit.

[0023] Besonders bevorzugt werden monodisperse oder im wesentlichen monodisperse Polyester eingesetzt, die sich einfach, verlässlich und reproduzierbar herstellen lassen und deren Eigenschaften und Endstrukturen leicht und komfortabel angepasst werden können. Derartige Polyester können hergestellt werden über eine partielle Veresterung eines hydroxyfunktionellen Polyesters, der wiederum herstellbar ist über ein Verfahren zur Synthese eines dendritischen polymeren Polyalkohols (Polyesterpolyol) mit reaktiven und gegebenenfalls geschützten Hydroxylendgruppen gemäß EP 991 690 61,

– wobei der polymere Polyalkohol n dendritische Zweige besitzt, die von einem monomeren oder polymeren Initiatormolekül mit n reaktiven Gruppen (A) entspringen, wobei jeder Zweig g Verzweigungsgenerationen umfasst, wobei jede Generation mindestens einen polymeren oder monomeren Verzweigungskettenverlängerer mit drei funktionellen Gruppen, von denen mindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen (B) sind und eine Carboxylgruppe (C) ist, die mit der reaktiven Gruppe (A) und/oder den Hydroxylgruppen (B) reaktiv ist, umfasst, und gegebenenfalls mindestens eine Abstandhaltergeneration, die mindestens einen Abstandhalterkettenerlängerer mit zwei funktionellen Gruppen, von denen eine geschützte Hydroxylgruppe (B") und eine Gruppe (D) ist, die mit einer Hydroxylgruppe reaktiv ist, umfasst, wobei n und g ganze Zahlen und mindestens 1 sind,

– wobei (i) die zwei Hydroxylgruppen (B) des verwendeten monomeren oder polymeren Kettenverzwei-

gungsverlängerers acetalgeschützte Hydroxylgruppen (B') sind, wobei der Schutz durch Acetal erhalten wird durch eine Reaktion zwischen den zwei Hydroxylgruppen (B) und einer acetalbildenden Carbonylverbindung; und

– (ii) eine erste Verzweigungsgeneration zum Initiatormolekül hinzugefügt wird durch Reaktion zwischen der reaktiven Gruppe (A) und der Carboxylgruppe (C) in einem molaren Verhältnis der reaktiven Gruppen (A) zu den Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die eine Generation umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird; und wobei

– (iii) weitere Verzweigungsgenerationen hinzugefügt werden in $g - 1$ wiederholten Schritten durch Reaktion zwischen reaktiven Hydroxylgruppen (B), die durch Entschütung mittels Acetalspaltung erhalten werden, und Carboxylgruppen (C) in einem molaren Verhältnis von Hydroxylgruppen (B) zu Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die zwei oder mehr Generationen umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird, und

– gegebenenfalls (iv) auf Schritt (ii) und/oder jede Wiederholung von Schritt (iii) einzeln

(a) eine teilweise Schätzung, wie beispielsweise Schätzung als Acetal, Ketal und/oder Ester von verfügbaren reaktiven Hydroxylgruppen (B), wodurch ein polymerer Polyalkohol mit mindestens einer reaktiven Hydroxylgruppe (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder in einem wiederholten Schritt (ii) erhalten wird, und/oder

(b) der Zusatz des optionalen Abstandshalterkettenverlängerers, was nach Entschütung der geschützten Hydroxylgruppe (B') einen polymeren Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder einem wiederholten Schritt (iii) und n dendritische Zweige ergibt, die eine oder mehrere Verzweigungsgenerationen umfassen, und mindestens eine Abstandshaltergeneration zumindest eine Teilgeneration ist; folgt.

[0024] Der Polyesteranteil der Klarlackzusammensetzung beträgt vorzugsweise 35 bis 65, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% bezogen auf den Festkörperanteil der Klarlackzusammensetzung und richtet sich nach der jeweiligen OH-Zahl sowie den eingesetzten Härtern. So kann eine optimale Verträglichkeit innerhalb der Klarlackzusammensetzungen erzielt werden. Dabei kann die optimale Einsatzmenge von der stöchiometrischen Einsatzmenge abweichen.

[0025] Optional umfasst die Klarlackzusammensetzung als Vernetzer mindestens ein Di- oder Polyisocyanat und/oder mindestens ein Aminoplastharz und/oder mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin. So können Härte und Chemikalienbeständigkeit der Klarlackfilme je nach Anforderung gesteuert werden.

[0026] Der Vernetzeranteil der Klarlackzusammensetzung beträgt vorzugsweise 30 bis 60, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% bezogen auf den Festkörperanteil der Klarlackzusammensetzung. So kann eine Optimierung der Formulierungszusammensetzung, insbesondere hinsichtlich Festkörpergehalt und Verträglichkeit der jeweiligen Komponenten, erfolgen.

[0027] Als Härter können in den Klarlackzusammensetzungen vor allem Isocyanat-Härter und andere Vernetzer, wie z. B. Aminoplaste-Härter und Trisalkoxycarbonylamino-triazine (TACT), allein oder in Kombination miteinander, eingesetzt werden. Bevorzugt werden aliphatische und/oder cycloaliphatische Isocyanate, ggf. in Kombination mit weiteren Vernetzungsmitteln, eingesetzt.

[0028] Bevorzugt werden in den Klarlackzusammensetzungen zur Erzielung lichtechter und wetterbeständiger, universell einsetzbarer Lacke vor allem Hexamethylendiisocyanat-(HDI) und Isophorondiisocyanat-Härter (IPDI) eingesetzt. Bevorzugt wird mindestens ein HDI-Härter verwendet, womit Beschichtungen mit guter Vernetzung und Beständigkeit erzielt werden.

[0029] Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Klarlackzusammensetzungen polymere Isocyanurat-Härter wegen ihres vergleichsweise geringen Sensibilisierungspotentials und wegen ihrer guten kommerziellen Verfügbarkeit eingesetzt. Besonders bevorzugt wird als Härter ein HDI-Isocyanurat eingesetzt, da entsprechende Beschichtungszusammensetzungen, die diesen Härter enthalten, eine niedrige Viskosität aufweisen und somit gut verarbeitbar sind und einen guten Verlauf zeigen.

[0030] Vorzugsweise umfasst die Klarlackzusammensetzung als Vernetzer mindestens ein Di- oder Polyisocyanat, um eine zufrieden stellende Performance hinsichtlich der Beständigkeit, insbesondere Säure- und Be-

witterungsbeständigkeit zu erreichen.

[0031] Die Härte und die Oberflächeneigenschaften der resultierenden Beschichtung können optimal gesteuert werden, wenn das Verhältnis der NCO-Gruppen des Di- oder Polyisocyanats zu den freien OH-Gruppen des hydroxyfunktionellen Polyesters $\leq 1,1:1$ bevorzugt $1,05:1$ bis $0,85:1$ ist. Des Weiteren können geeignete – im Stand der Technik bereits bekannte – Katalysatoren für die jeweiligen Vernetzungen eingesetzt werden.

[0032] Besonders gute Beschichtungen mit besonders hoher Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit und besonders guten optischen Eigenschaften resultieren, wenn die Differenz der nach dem obig geschilderten Verfahren bestimmten SP-Werte des Bindemittels und des Härterers maximal $1,0$, bevorzugt $0,8$, besonders bevorzugt $0,5$ beträgt.

[0033] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein hyperverzweigter, dendritischer hydroxyfunktioneller Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 mg KOH/g gemessen über DIN 53240 und einem Löslichkeitsparameter SP von $\leq 10,3$, wobei der Löslichkeitsparameter über das oben beschriebene Verfahren bestimmt wird. Dieser Polyester kann als hochfunktionalisiertes Bindemittel in Klarlackzusammensetzungen mit hohem Festkörperanteil unter Erzielung einer guten Oberflächenoptik eingesetzt werden.

[0034] Besonders gute Ergebnisse resultieren, wenn im Mittel mindestens eine Hydroxyfunktion des hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyesters mit mindestens einer Säure ausgewählt aus der Gruppe der isomeren C_8 - C_9 -Monocarbonsäure verestert ist. So resultiert z. B. ein guter Restglanz bei entsprechenden Klarlackzusammensetzungen.

[0035] Bevorzugt weist der Polyester eine Hydroxylzahl von > 180 mg KOH/g, bevorzugt 185 – 240 mg KOH/g bestimmt nach DIN 53240 und eine Hydroxyfunktionalität (gegeben über die Anzahl der freien und der säuremodifizierten Hydroxygruppen des hydroxyfunktionellen Polyesters) von größer als 16 auf. Klarlackfilme, die diese Polyester enthalten, verfügen über eine gute Mikrohärtigkeit, Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit.

[0036] Vorzugsweise ist der Rest der C_8 - C_9 -Monocarbonsäure gesättigt. Derartige Polyester in Klarlackzusammensetzungen führen zu Filmen mit einer guten Witterungsstabilität.

[0037] Besonders vorteilhaft ist der Rest der C_8 - C_9 -Monocarbonsäure der Rest von Octansäure oder Isononansäure. Besonders bevorzugt ist der Rest der C_8 - C_9 -Monocarbonsäure ein Isononansäure-Rest.

[0038] Der Polyester weist bevorzugt eine Säurezahl ≤ 6 , bevorzugt 0 – $5,5$ bestimmt nach DIN 53402 auf. Polyester mit solchen Säurezahlen sind gut verträglich mit anderen Rohstoffen in Beschichtungszusammensetzungen und führen zu einem guten Verlauf.

[0039] Der Polyester verfügt weiterhin bevorzugt über ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 – 4000 g/mol, bevorzugt 2000 – 3500 g/mol bestimmt über GPC mit einem Polystyrolstandard in THF mit $0,1$ mol/l Essigsäure. Derartige Molekulargewichte führen in Beschichtungszusammensetzungen zu einer verbesserten Verträglichkeit im Vergleich zu hochmolekularen Substanzen.

[0040] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen hyperverzweigten, dendritischen Polyesters, bei dem zunächst

- ein dendritischer polymerer Polyalkohol (Polyesterpolyol) mit reaktiven und gegebenenfalls geschützten Hydroxylendgruppen, der n dendritische Zweige besitzt, die von einem monomeren oder polymeren Initiator-molekül mit n reaktiven Gruppen (A) entspringen, wobei jeder Zweig g Verzweigungsgenerationen umfasst, wobei jede Generation mindestens einen polymeren oder monomeren Verzweigungskettenverlängerer mit drei funktionellen Gruppen, von denen mindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen (B) sind und eine eine Carboxylgruppe (C) ist, die mit der reaktiven Gruppe (A) und/oder den Hydroxylgruppen (B) reaktiv ist, umfasst, und gegebenenfalls mindestens eine Abstand haltergeneration, die mindestens einen Abstand halterkettenverlängerer mit zwei funktionellen Gruppen, von denen eine eine geschützte Hydroxylgruppe (B'') und eine eine Gruppe (D) ist, die mit einer Hydroxylgruppe reaktiv ist, umfasst, wobei n und g ganze Zahlen und mindestens 1 sind, hergestellt wird,

- wobei (i) die zwei Hydroxylgruppen (B) des verwendeten monomeren oder polymeren Kettenverzweigungsverlängerers acetalgeschützte Hydroxylgruppen (B') sind, wobei der Schutz durch Acetal erhalten wird durch eine Reaktion zwischen den zwei Hydroxylgruppen (B) und einer acetalbildenden Carbonylverbindung;

- und (ii) eine erste Verzweigungsgeneration zum Initiator-molekül hinzugefügt wird durch Reaktion zwi-

schen der reaktiven Gruppe (A) und der Carboxylgruppe (C) in einem molaren Verhältnis der reaktiven Gruppen (A) zu den Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die eine Generation umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird; und wobei

- (iii) weitere Verzweigungsgenerationen hinzugefügt werden in $g - 1$ wiederholten Schritten durch Reaktion zwischen reaktiven Hydroxylgruppen (B), die durch Entschützung mittels Acetalspaltung erhalten werden, und Carboxylgruppen (C) in einem molaren Verhältnis von Hydroxylgruppen (B) zu Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die zwei oder mehr Generationen umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird, und
- gegebenenfalls (iv) auf Schritt (ii) und/oder jede Wiederholung von Schritt (iii) einzeln
 - (a) eine teilweise Schätzung, wie beispielsweise Schätzung als Acetal, Ketal und/oder Ester von verfügbaren reaktiven Hydroxylgruppen (B), wodurch ein polymerer Polyalkohol mit mindestens einer reaktiven Hydroxylgruppe (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder in einem wiederholten Schritt (ii) erhalten wird, und/oder
 - (b) der Zusatz des optionalen Abstandshalterkettenverlängerers, was nach Entschützung der geschützten Hydroxylgruppe (B') einen polymeren Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder einem wiederholten Schritt (iii) und n dendritische Zweige ergibt, die eine oder mehrere Verzweigungsgenerationen umfassen, und mindestens eine Abstandshaltergeneration zumindest eine Teilgeneration ist;

folgt,

- gefolgt von einer partiellen Veresterung des hydroxyfunktionellen Polyesters mit einer isomeren C_8 - C_9 -Monocarbonsäure. Die nach diesem einfachen, verlässlichen und reproduzierbaren Verfahren hergestellten Verbindungen können monodispers oder im wesentlichen monodispers sein. Weiterhin lassen sich die Eigenschaften und Endstrukturen der Verbindungen leicht und komfortabel anpassen.

[0041] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyesters, bei dem ein hyperverzweigter, dendritischer, hydroxyfunktioneller Polyester partiell mit mindestens einer isomeren C_8 - C_9 -Monocarbonsäure versetzt wird.

[0042] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Klarlackzusammensetzungen zur Herstellung von Klarlackbeschichtungszusammensetzungen für die Automobilserienlackierung, die Lackierung von Aufbauteilen oder Nutzfahrzeugen oder die Reparaturlackierung. Vorzugsweise sind die Klarlackzusammensetzungen für den Einsatz bei dem „Naß-in-naß“-Verfahren geeignet. Bei diesem Verfahren wird auf ein ggf. vorbehandeltes und ggf. mit einer KTL-Grundierung und einem Füller vorbeschichtetes Substrat in zwei Schritten zunächst der Basislack und dann der Klarlack aufgebracht. „Naß-in-naß“ bedeutet dabei, dass beide Lacke in kurzem Abstand ohne Einbrennen des Basislacks appliziert werden, um dann gemeinsam eingebrannt und vernetzt zu werden. Besonders bevorzugt wird der erfindungsgemäße Klarlack für den Einsatz bei einem Lackierverfahren, bei dem ein mit einer eingebrannten KTL-Lackierung beschichtetes Substrat mit einem modifizierten Basislack beschichtet wird, nach einem zwischenzeitlichen flash-off ein Basislack aufgebracht wird, nach einem weiteren flash-off ein Klarlack aufgebracht wird und nach einem ggf. erfolgenden flash-off ein gemeinsames Einbrennen der Lackkomponenten erfolgt. Bei diesem Verfahren wird kein üblicher Füller eingesetzt.

[0043] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Substrate, die mit einer erfindungsgemäßen Klarlackzusammensetzung beschichtet sind. Bei derartigen Substraten handelt es sich um ggf. vorbehandelte und ggf. mit einer KTL-Grundierung und einem Füller vorbeschichtete Substrate aus Stahl, verzinktem Stahl und Aluminium, wie sie bei der Fertigung von Automobilkarosserien zum Einsatz kommen.

Beispiele:

Vergleichsbeispiel 1 – Herstellung des Polyesters SP1

[0044] In einem mit einem Rührer, Rückflußkühler und Wasserabscheider versehenen Reaktor werden 1696 Gewichtsteile Hexansäure gegeben und mit 40 Gewichtsteilen Xylol versetzt. Die Mischung wird vorsichtig unter Rühren auf 80°C erhitzt. Dann werden 4439 Gewichtsteile eines dendritischen hydroxyfunktionellen Polyesters (Boltorn H 30, erhältlich von Perstorp) langsam hinzu gegeben, um Klumpenbildung zu vermeiden. Nach Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf 200°C aufgeheizt. Zur Überwachung des Reaktionsverlaufes wird das

Volumen des Kondensats mitprotokolliert und von Zeit zu Zeit eine Probe zur Bestimmung der Hydroxylzahl entnommen. Nachdem die zuvor berechnete, einer vollständigen Umsetzung entsprechende Menge an Kondensat erreicht ist, wird der Xylolanteil destillativ entfernt. Das Reaktionsgemisch wird bei 200°C gerührt, bis eine Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53402) erreicht ist. Das Gemisch wird auf 145°C abgekühlt und in 994 Gewichtsteilen Pentylacetat gelöst.

[0045] Das resultierende Polyesterharz hat einen Festkörperanteil von 84,1 Gew.-% und eine Viskosität von 15,1 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1). Die resultierende Hydroxylzahl beträgt 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240).

Vergleichsbeispiel 2 – Herstellung des Polyesters SP2

[0046] Beispiel 1 wird für die folgenden Edukte in den angegebenen Mengen wiederholt:

Boltorn H 30	4439 Gewichtsteile
Heptansäure	1628 Gewichtsteile
Xylol	40 Gewichtsteile
Pentylacetat	994 Gewichtsteile

[0047] Das resultierende Polyesterharz hat einen Festkörperanteil von 84,1 Gew.-% und eine Viskosität von 11,5 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1). Die resultierende Hydroxylzahl beträgt 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240).

Erfindungsgemäßes Beispiel 3 – Herstellung des Polyesters SP3

[0048] Beispiel 1 wird für die folgenden Edukte in den angegebenen Mengen wiederholt:

Boltorn H 30	4439 Gewichtsteile
Octansäure	1574 Gewichtsteile
Xylol	40 Gewichtsteile
Pentylacetat	994 Gewichtsteile

[0049] Das resultierende Polyesterharz hat einen Festkörperanteil von 85,8 Gew.-% und eine Viskosität von 11,5 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1). Die resultierende Hydroxylzahl beträgt 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240).

Erfindungsgemäßes Beispiel 4 – Herstellung des Polyesters SP4

[0050] Beispiel 1 wird für die folgenden Edukte in den angegebenen Mengen wiederholt:

Boltorn H 30	4439 Gewichtsteile
Isononansäure	1523 Gewichtsteile
Xylol	40 Gewichtsteile
Pentylacetat	994 Gewichtsteile

[0051] Das resultierende Polyesterharz hat einen Festkörperanteil von 86,3 Gew.-% und eine Viskosität von 15,1 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1). Die resultierende Hydroxylzahl beträgt 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240).

Vergleichsbeispiel 5 – Herstellung des Polyesters SP5

[0052] Beispiel 1 wird für die folgenden Edukte in den angegebenen Mengen wiederholt:

Boltorn H 30	4439 Gewichtsteile
Decansäure	1480 Gewichtsteile
Xylol	40 Gewichtsteile
Pentylacetat	994 Gewichtsteile

[0053] Das resultierende Polyesterharz hat einen Festkörperanteil von 85,5 Gew.-% und eine Viskosität von 11,5 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1). Die resultierende Hydroxylzahl beträgt 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240).

Erfindungsgemäßes Beispiel 6 – Herstellung des Polyesters SP6

[0054] Das in Beispiel 1 geschilderte Herstellverfahren wird unter Verwendung von Boltorn H 20 (erhältlich von Perstorp), Isononansäure, Xylol und Pentylacetat zur Erzeugung eines Polyesterharzes mit einem Festkörperanteil von 85,0 Gew.-%, einer Viskosität von 5,65 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1) und einer Hydroxylzahl von 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240) eingesetzt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 7 – Herstellung des Polyesters SP7

[0055] Das in Beispiel 1 geschilderte Herstellverfahren wird unter Verwendung von Boltorn H 30, Isononansäure, Xylol und Pentylacetat zur Erzeugung eines Polyesterharzes mit einem Festkörperanteil von 85,0 Gew.-%, einer Viskosität von 15,5 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1) und einer Hydroxylzahl von 240 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240) eingesetzt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 8 – Herstellung des Polyesters SP8

[0056] Das in Beispiel 1 geschilderte Herstellverfahren wird unter Verwendung von Boltorn H 30, Isononansäure, Xylol und Pentylacetat zur Erzeugung eines Polyesterharzes mit einem Festkörperanteil von 82,0 Gew.-%, einer Viskosität von 5,1 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1) und einer Hydroxylzahl von 180 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240) eingesetzt.

Tabelle 1 – Überblick über die Polyesterharze gemäß Beispiel 1 bis 8

Harz	Polyester-Typ	Modifikator	SP	Hydroxylzahl
SP1	Boltorn H 30 ¹	Hexansäure	10,29	220
SP2	Boltorn H 30	Heptansäure	10,01	220
SP3	Boltorn H 30	Octansäure	9,88	220
SP4	Boltorn H 30	Isononansäure	9,88	220
SP5	Boltorn H 30	Decansäure	9,63	220
SP6	Boltorn H 20 ²	Isononansäure	9,90	220
SP7	Boltorn H 30	Isononansäure	10,16	240
SP8	Boltorn H 30	Isononansäure	9,5	180

¹ Boltorn H 30: OH-Funktionalität 32

² Boltorn H 20: OH-Funktionalität 16

Herstellung eines erfindungsgemäßen SCA-Harzes

[0057] In einem 10-Liter-Juvo-Labor-Reaktionskessel mit Heizmantel, ausgestattet mit Thermometer, Rührer und Kühlaufsatz werden 1512,5 g Solventnaphtha vorgelegt. Unter Rühren und Überschleieren mit 200 cm³/min Stickstoff wird auf 160°C bei Überdruck (max. 3,5 bar) erhitzt und mittels Dosierpumpe eine Mischung aus 80,5 g Di-tert-butylperoxid und 201,0 g Solventnaphtha gleichmäßig innerhalb von 4,75 h zugetropft. 0,25 h nach Zulaufbeginn wird über eine Dosierpumpe eine Mischung aus 1283,5 g Styrol, 1115,0 g n-Butylacrylat, 693,5 g Hydroxyethylacrylat, 70,5 g Methacrylsäure und 43,5 g Methacrylester-13 gleichmäßig innerhalb von 4 h zudosiert. Nach Ende des Zulaufes wird die Temperatur noch 2 h gehalten und dann auf 60°C abgekühlt und über ein 5 µm-GAF-Beutel filtriert. Das resultierende Harz hat eine Säurezahl von 15 mg KOH/g (DIN 53402), Feststoffgehalt 65% ± 1 (60 min. 130°C) und eine Viskosität von 5,0 dPa·s gemessen nach DIN ISO 2884-1 (55%-ig in Solventnaphtha).

Harnstofffällung:

[0058] In einem 200 l Gefäß werden 84,7 g der Harzlösung vorgelegt und mit 5,88 g Butylacetat verdünnt. Anschließend wird 2,24 g Benzylamin zugegeben und die Mischung 30 Minuten gerührt. Nach dieser Zeit wurde unter hoher Scherung eine Mischung aus 1,76 g Hexamethylendiisocyanat und 3,42 g Butylacetat so zugegeben, daß die Reaktionstemperatur von 40°C nicht überschritten wird. Die erhaltene Mischung hat eine Viskosität von > 800 mPas (10 s⁻¹) (Z3) (DIN ISO 2884-1) und einen Feststoffgehalt von 58,6–59,6% (60 min. 130°C).

Herstellung einer erfindungsgemäßen Thixotropierungspaste

[0059] In einem 10-Liter-Juvo-Labor-Reaktionskessel mit Heizmantel, ausgestattet mit, Thermometer, Rührer und Kühlaufsatz werden 3166,1 g Shellsol A vorgelegt. Unter Rühren und Überschleiern mit 200 cm³/min Stickstoff wird auf 156°C bei erhitzt und mittels Tropftrichter eine Mischung aus 155,9 g Di-tert-butyl-Peroxid und 297,4 g Shellsol gleichmäßig innerhalb von 4,75 h zugetropft. 0,25 h nach Zulaufbeginn wird über einen Tropftrichter eine Mischung aus 829,5 g Styrol, 2041,8 g n-Butylacrylat, 893,3 g n-Butylmethacrylat, 1276,1 g Hydroxyethylacrylat, 63,8 g Acrylsäure und 1276,1 g 4-Hydroxybutylacrylat gleichmäßig innerhalb von 4 h zudosiert. Nach Ende des Zulaufes wird die Temperatur noch 2 h gehalten und dann auf 80°C abgekühlt und über ein 5 µm-GAF-Beutel filtriert. Das resultierende Harz hat eine Säurezahl von 10 mg KOH/g (DIN 53402), Feststoffgehalt 65% ± 1 (60 min. 130°C) und eine Viskosität von 20,0 dPa·s gemessen nach DIN ISO 2884-1.

[0060] In einem 200 l Gefäß werden 43,8 g der Harzlösung vorgelegt und mit 24,7 g Xylol sowie 23,4 g Butanol verdünnt. Nach 10 min. wurde unter Scherung 11,1 g Aerosil R812 zugegeben und die Mischung für weitere 30 Minuten geschert. Die erhaltene Mischung hat eine Viskosität von 130 mPas (10 s-1) (Z3) (DIN ISO 2884-1).

Klarlackzusammensetzungen

[0061] Mit den in Tabelle 1 genannten Polyesterharzen wurde gemäß den nachfolgenden Einwaagen die jeweils erste Komponente eines 2-Komponenten-Klarlacks hergestellt:

	1	2	3	4	5	6	7
SP1	91,94						
SP2		92,23					
SP4			92,26				
SP5				96,55			
SP6					92,91		
SP7						90,88	
SP8							95,79
Butanol	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39
GB Ester ³	7,38	7,38	7,38	7,38	7,38	7,38	7,38
MPA ⁴	12,41	12,41	12,41	12,41	12,41	12,41	12,41
Pentylacetat	14,90	14,90	14,90	14,90	14,90	14,90	14,90
BDGA ⁵	7,67	7,67	7,67	7,67	7,67	7,67	7,67
Ethoxypropylacetat	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76
Xylol	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10
Byk 331 ⁶	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Byk ES-80 ⁷	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
Tinuvin 292 ⁸	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
Tinuvin 384-2 ⁹	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74

³ Glycolic acid-n-butylester (G-B-Ester), erhältlich unter dem Handelsnamen "Polysolvan O" von der Fa. Celanese Chemicals Europe GmbH, 61476 Kronberg

⁴ MPA = Methoxypropylacetat

⁵ BDGA = Butyldiglykolacetat

⁶ Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan, Byk-Chemie GmbH, Wesel

⁷ Additiv, Byk-Chemie GmbH, Wesel

⁸ Stabilisator auf Basis sterisch gehinderter Amine, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz

⁹ UV-Absorber, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz

[0062] Zur Herstellung von Zweikomponenten-Klarlack-Beschichtungen werden die gemäß obigen Angaben hergestellten jeweils ersten Komponenten mit den nachfolgend genannten Einwaagen der zweiten Komponente (Polyisocyanat-Härter Basonat HI 190 der BASF Aktiengesellschaft) homogenisiert und direkt danach appliziert.

2. Komponente:

Basonat HI 190 ¹⁰	65,02	72,95	72,95	72,95	72,95	72,95	76,39
------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

¹⁰ 90%-ige Lösung in einem 1:1 Gemisch aus n-Butylacetat und Solvesso® 100

[0063] Dazu werden Prüfbleche verwendet, die jeweils mit einer üblichen und bekannten, kathodisch abgetriebenen, thermisch gehärteten Elektrotacklackierung, einer üblichen und bekannten, thermisch gehärteten Füllertacklackierung und einer während 10 Minuten bei 80°C vorgetrockneten Schicht aus einem handelsüblichen, konventionellen, schwarzen Basislack der Firma BASF Coatings AG beschichtet worden waren. Die Basislackerschicht und die Klarlackerschicht wurden gemeinsam während 22 Minuten bei 140°C gehärtet. Die resultierende Basislackierung wies eine Schichtdicke von 7,5 µm auf, die resultierende Klarlackierung eine Schichtdicke von ca. 35 µm.

[0064] Die resultierenden Klarlack-Beschichtungen weisen die folgenden Eigenschaften auf:

	1	2	3	4	5	6	7
Festkörperanteil der Mischung [Gew.-%]	65,4	65,1	65,4	65,9	65,8	65,9	66,2
Mikrohärte [N/mm ²] ¹¹	< 40 (weich)	< 40 (weich)	97	49	55	123	47
Oberflächenoptik (Appearance) ¹²	0	0	2	1	2	2	2

¹¹ bestimmt gemäß DIN EN ISO 14577 mit Hilfe des Fischerscope Meßgerätes der Firma Fischer mit einer maximalen Kraft von 25,6 mN

¹² bestimmt über eine visuelle Beurteilung der ausgehärteten Filme: 0 = uneben Oberfläche, schlechte Oberflächenoptik; 1 = Extrem matte Oberfläche, schlechte Oberflächenoptik; 2 = glatte Oberfläche, sehr gute Oberflächenoptik

AMTEC-R estganz nach Reinigung [%]	./.	./.	87	./.	92	79	92
------------------------------------	-----	-----	----	-----	----	----	----

[0065] Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine minimale bzw. maximale Kohlenwasserstoffrest-Länge des Monocarbonsäuremodifikators erforderlich ist, um eine Kompatibilität mit dem Härter und dem Substrat zu gewährleisten. Zu kurze Ketten führen zu einer Inkompatibilität (Beispiele 1–2), genauso wie zu lange Ketten (Beispiel 4).

[0066] Um zu gewährleisten, dass die resultierenden Filme weiterhin eine zufrieden stellende Härte aufweisen, ist es sinnvoll, Harze mit einer ausreichend hohen Hydroxylzahl zu wählen (Beispiele 6 und 7).

[0067] Die Funktionalität des eingesetzten Polyesters (als Summe der freien und veresterten Hydroxygruppen des eingesetzten Polyesters) hat auch einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Films: Polyester mit niedriger Hydroxylfunktionalität (Beispiel 5, Boltorn 20, Funktionalität = 16) führen zu weichen Filmen, während hohe Funktionalitäten (Beispiel 3, Funktionalität = 32) zu wesentlich härteren Filmen führen.

[0068] Mit Hilfe der hypervernetzten, dendritischen Polyester können wesentlich höhere Festkörperanteile in 2K-Klarlackzusammensetzungen erreicht werden als in herkömmlichen Zusammensetzungen.

Vergleichsbeispiel 8 – Zweikomponenten-Klarlackzusammensetzung gemäß dem Stand der Technik

[0069]

Macrynal SM 510 N ¹³	52,3
DBTL (5% in Xylol) ¹⁴	0,1
Tinuvin 292 ¹⁵	0,24
Tinuvin 900(18% in Xylol) ¹⁶	1,33
BA ¹⁷	12,8
Xylol	11,6
Dibasic Ester ¹⁸	5,0
Fluorad FC 430 ¹⁹	0,2
Gesamt:	83,6
Vernetzer: Desmodur N 3300 ²⁰	16,4

¹³ Hydroxyfunktionelles Acrylatcopolymer, erhältlich von Solutia Germany GmbH, 55252 Mainz-Kastel

¹⁴ DBTL = Dibutylzinndilaurat

¹⁵ Stabilisator auf Basis sterisch gehinderter Amine, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz

¹⁶ UV-Absorber, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz

¹⁷ Butylacetat

¹⁸ Gemisch verschiedener Ester, erhältlich unter dem Handelsnamen „DBE“ von der Fa. Lemro, 41515 Grevenbroich

¹⁹ Fluoroaliphatischer Ester in Toluol angelöst, erhältlich von der Fa. 3 M Deutschland GmbH, 41453 Neuss.

²⁰ Aliphatisches Polyisocyanat, Bayer Material Sciences, Leverkusen

[0070] Die erfindungsgemäßen Klarlackzusammensetzungen haben im Vergleich zu den Klarlackzusammensetzungen (Festkörperanteil 50 Gew.-%) nach dem Stand der Technik einen wesentlich höheren Festkörperanteil.

Erfindungsgemäßes Beispiel 9 – Zweikomponenten-Klarlackzusammensetzung

[0071]

Polyesterharz SP4	94,48
Butanol	2,44 ⁵
GB Ester ²¹	7,55
MPA ²²	12,71
Pentylacetat	15,26
BDGA ²³	7,85
Ethoxypropylacetat	3,85 ¹⁰
Xylol	2,15
Byk 300 ²⁴	0,07
Byk ES-80 ²⁵	0,3
Tinuvin 152 (50% in BA) ²⁶	1,48
Tinuvin 384-2 ²⁷	1,78 ¹⁵
Quervernetzer: Basonat HI 190 ²⁸	74,71

²¹ Glycolic acid-n-butylester (G-B-Ester), erhältlich unter dem Handelsnamen "Polysolvan O" von der Fa. Celanese Chemicals Europe GmbH, 61476 Kronberg

²² Methoxypropylacetat

²³ Butylglykoldiacetat

²⁴ Lösung eines polyethermodifizierten Polydimethylsiloxans, Byk-Chemie GmbH, Wesel

²⁵ Additiv, Byk-Chemie GmbH, Wesel

²⁶ Stabilisator auf Basis sterisch gehinderter Amine, Ciba specialty chemicals, Basel, Schweiz

²⁷ UV-Absorber, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz Basislackierung weist eine Schichtdicke von 7,5 µm

auf, die resultierende Klarlackierung eine Schichtdicke von ca. 35 µm.

²⁸ Polyisocyanat-Härter der BASF Aktiengesellschaft

[0072] Die Zweikomponenten-Klarlackzusammensetzung wird auf Prüfbleche appliziert. Dazu werden Prüfbleche verwendet, die jeweils mit einer üblichen und bekannten, kathodisch abgeschiedenen, thermisch gehärteten Elektrottauchlackierung, einer üblichen und bekannten, thermisch gehärteten Füllerlackierung und einer während 10 Minuten bei 80°C vorgetrockneten Schicht aus einem handelsüblichen, konventionellen, schwarzen Basislack der Firma BASF Coatings AG beschichtet sind. Die Basislackschicht und die Klarlackerschicht werden gemeinsam während 22 Minuten bei 140°C gehärtet. Die resultierende

[0073] Die resultierenden Klarlackfilme weisen eine sehr gute Kompatibilität – trotz des hohen Festkörperanteils – auf und zeichneten sich durch eine sehr gute Oberflächenoptik aus. Der AMTEC-Restglanz der Beschichtungen beträgt 83% und die Mikrohärtigkeit 111 N/mm².

Erfindungsgemäßes Beispiel 10 – Zweikomponenten-Klarlackzusammensetzung

[0074]

Polyesterharz SP3	37,4
SCA-Harz	5,5 ⁵
Setalux 91756 VS-60 ²⁹	8,4
Thixotropierungspaste	1,3
Cycat 4045 ³⁰	0,3
BGA ³¹	6,1
Setamine US-138 ³²	5,8 ¹⁰
Disperbyk 161 ³³	0,7
Byk 325	0,1
Butylacetat	4,5
Tinuvin 5248 ³⁴	2,1 ¹⁵
Solvesso 200 ³⁵	1,0
Byk 390 ³⁶	0,1
Solvent Naphta	7,4
Butanol	3,5
Xylol	5,0 ²⁰
Quervernetzer: Basonat HI 190	33,0

²⁹ SCA-Harz, angelbst in Solvesso 100/Butylacetat, erhältlich von der Firma Nuplex Resins, 4600 Bergen op Zoom, Niederlande.

³⁰ Sulfonsäure-haltiger Katalysator, erhältlich von der Fa. Cytec

³¹ Butylglykolacetat

³² Melaminharz, angelbst in Butanol, erhältlich von der Firma Nuplex Resins, 4600 Bergen op Zoom, Niederlande.

³³ Hochmolekulares Benetzungshilfsmittel, erhältlich von der Firma Byk Chemie, Wesel

³⁴ Anlösung einer Mischung von Lichtschutzadditiven, erhältlich von der Fa. Ciba Spezialitätenchemie, Basel.

³⁵ Lösungsmittelgemisch, erhältlich von Exxon Mobile Petroleum & Chemical, B 1831 Machelen, Belgium.

³⁶ Antikoheradditiv, erhältlich von der Firma Byk Chemie, Wesel

[0075] Die Zweikomponenten-Klarlackzusammensetzung wird auf Prüfbleche appliziert. Dazu werden Prüfbleche verwendet, die jeweils mit einer üblichen und bekannten, kathodisch abgeschiedenen, thermisch gehärteten Elektrottauchlackierung, einer üblichen und bekannten, thermisch gehärteten Füllerlackierung und einer während 10 Minuten bei 80°C vorgetrockneten Schicht aus einem handelsüblichen, konventionellen, schwarzen Basislack der Firma BASF Coatings AG beschichtet sind. Die Basislackschicht und die Klarlackerschicht werden gemeinsam während 22 Minuten bei 140°C gehärtet. Die resultierende Basislackierung weist

eine Schichtdicke von 7,5 μm auf, die resultierende Klarlackierung eine Schichtdicke von ca. 35 μm .

[0076] Die resultierenden Klarlackfilme weisen eine sehr gute Kompatibilität – trotz des hohen Festkörperanteils – auf und zeichnen sich durch eine sehr gute Oberflächenoptik aus. Der AMTEC-Restglanz der Beschichtungen beträgt 85% und die Mikrohärte 97 N/mm².

ZITATE ENHALTEN 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

- US 6569956 B1 [0006]
- WO 03/093343 A1 [0007]
- WO 2004/020503 A1 [0008]
- EP 991690 B1 [0009]
- WO 93/17060 A1 [0010, 0010]
- EP 99169061 [0023]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Roovers, J., Macromolecules 1994, 27, 5359–5364 [0004]
- Roovers, J. et al, Macromolecules 1993, 26, 4324–4331 [0004]
- DIN 53240 [0012]
- Journal of Applied Polymer Science, Vol. 12, 1968, S. 2359–2370 [0012]
- DIN 53240 [0018]
- DIN EN ISO 14577 [0018]
- DIN 53402 [0021]
- DIN 53240 [0033]
- DIN 53240 [0035]
- DIN 53402 [0038]
- DIN 53402 [0044]
- DIN EN ISO 2884-1 [0045]
- DIN 53240 [0045]
- DIN EN ISO 2884-1 [0047]
- DIN 53240 [0047]
- DIN EN ISO 2884-1 [0049]
- DIN 53240 [0049]
- DIN EN ISO 2884-1 [0051]
- DIN 53240 [0051]
- DIN EN ISO 2884-1 [0053]
- DIN 53240 [0053]
- DIN EN ISO 2884-1 [0054]
- DIN 53240 [0054]
- DIN EN ISO 2884-1 [0055]
- DIN 53240 [0055]
- DIN EN ISO 2884-1 [0056]
- DIN 53240 [0056]
- DIN 53402 [0057]
- DIN ISO 2884-1 [0057]
- DIN ISO 2884-1 [0058]
- DIN 53402 [0059]
- DIN ISO 2884-1 [0059]
- DIN ISO 2884-1 [0060]
- DIN EN ISO 14577 [0064]

Patentansprüche

1. Klarlackzusammensetzung umfassend mindestens einen hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 mg KOH/g gemessen über DIN 53240 und einem Löslichkeitsparameter SP von $\leq 10,3$.

2. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Mittel mindestens eine Hydroxyfunktion des Polyesters mit mindestens einer Säure ausgewählt aus der Gruppe der isomeren C_8 - C_9 -Monocarbonsäuren verestert ist.

3. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester eine Hydroxylzahl von > 180 mg KOH/g, bevorzugt 185–240 mg KOH/g bestimmt gemäß DIN 53240 und eine Hydroxyfunktionalität (gegeben über die Anzahl der freien und der veresterten Hydroxygruppen des hydroxyfunktionellen Polyesters) von größer als 16 aufweist.

4. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure gesättigt ist.

5. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure Octansäure oder Isononansäure, bevorzugt Isononansäure ist.

6. Klarlackzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester eine Säurezahl ≤ 6 , bevorzugt 0–5,5 bestimmt gemäß DIN 53402 aufweist.

7. Klarlackzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500–4000 g/mol, bevorzugt 2000–3500 g/mol bestimmt über GPC mit einem Polystyrolstandard in THF mit 0,1 Gew.-% Essigsäure hat.

8. Klarlackzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester herstellbar ist über eine partielle Veresterung eines hydroxyfunktionellen Polyesters, der wiederum herstellbar ist über ein Verfahren zur Synthese eines dendritischen polymeren polyfunktioneller Polyalkohols (Polyesterpolyol) mit reaktiven und gegebenenfalls geschützten Hydroxylendgruppen,

– wobei der polymere Polyalkohol n dendritische Zweige besitzt, die von einem monomeren oder polymeren Initiatormolekül mit n reaktiven Gruppen (A) entspringen, wobei jeder Zweig g Verzweigungsgenerationen umfasst, wobei jede Generation mindestens einen polymeren oder monomeren Verzweigungskettenverlängerer mit drei funktionellen Gruppen, von denen mindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen (B) sind und eine eine Carboxylgruppe (C) ist, die mit der reaktiven Gruppe (A) und/oder den Hydroxylgruppen (B) reaktiv ist, umfasst, und gegebenenfalls mindestens eine Abstandhaltergeneration, die mindestens einen Abstandhalterkettenverlängerer mit zwei funktionellen Gruppen, von denen eine eine geschützte Hydroxylgruppe (B') und eine eine Gruppe (D) ist, die mit einer Hydroxylgruppe reaktiv ist, umfasst, wobei n und g ganze Zahlen und mindestens 1 sind,

– wobei (i) die zwei Hydroxylgruppen (B) des verwendeten monomeren oder polymeren Kettenverzweigungsverlängerers acetalgeschützte Hydroxylgruppen (B') sind, wobei der Schutz durch Acetal erhalten wird durch eine Reaktion zwischen den zwei Hydroxylgruppen (B) und einer acetalbildenden Carbonylverbindung; und

– (ii) eine erste Verzweigungsgeneration zum Initiatormolekül hinzugefügt wird durch Reaktion zwischen der reaktiven Gruppe (A) und der Carboxylgruppe (C) in einem molaren Verhältnis der reaktiven Gruppen (A) zu den Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die eine Generation umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird; und wobei

– (iii) weitere Verzweigungsgenerationen hinzugefügt werden in g – 1 wiederholten Schritten durch Reaktion zwischen reaktiven Hydroxylgruppen (B), die durch Entschütung mittels Acetalspaltung erhalten werden, und Carboxylgruppen (C) in einem molaren Verhältnis von Hydroxylgruppen (B) zu Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die zwei oder mehr Generationen umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird, und

– gegebenenfalls (iv) auf Schritt (ii) und/oder jede Wiederholung von Schritt (iii) einzeln

(a) eine teilweise Schätzung, wie beispielsweise Schätzung als Acetal, Ketal und/oder Ester von verfügbaren reaktiven Hydroxylgruppen (B), wodurch ein polymerer Polyalkohol mit mindestens einer reaktiven Hydroxyl-

gruppe (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder in einem wiederholten Schritt (ii) erhalten wird, und/oder (b) der Zusatz des optionalen Abstandshalterkettenverlängerers, was nach Entschützung der geschützten Hydroxylgruppe (B") einen polymeren Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder einem wiederholten Schritt (iii) und n dendritische Zweige ergibt, die eine oder mehrere Verzweigungsgenerationen umfassen, und mindestens eine Abstandshaltergeneration zumindest eine Teilgeneration ist; folgt.

9. Klarlackzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyesteranteil 35 bis 65, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% bezogen auf den Festkörperanteil der Klarlackzusammensetzung beträgt.

10. Klarlackzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vernetzer mindestens ein Di- oder Polyisocyanat, mindestens ein Aminoplastharz und/oder mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin umfasst.

11. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzeranteil 30 bis 60, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% bezogen auf den Festkörperanteil der Klarlackzusammensetzung beträgt.

12. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vernetzer mindestens ein Di- oder Polyisocyanat umfasst.

13. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von NCO-Gruppen zu freien OH-Gruppen $\leq 1,1:1$, bevorzugt $1,05:1$ bis $0,85:1$ ist.

14. Hyperverzweigter, dendritischer hydroxyfunktioneller Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 mg KOH/g gemessen über DIN 53240 und einem Löslichkeitsparameter SP von $\leq 10,3$.

15. Polyester nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass im Mittel mindestens eine Hydroxyfunktion des Polyesters mit mindestens einer Säure ausgewählt aus der Gruppe der isomeren C_8 - C_9 -Monocarbonsäure verestert ist.

16. Polyester nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Hydroxylzahl von > 180 mg KOH/g, bevorzugt 185–240 mg KOH/g bestimmt nach DIN 53240 und eine Hydroxyfunktionalität (gegeben über die Anzahl der freien und der säuremodifizierten Hydroxygruppen des hydroxyfunktionellen Polyesters) von größer als 16 aufweist.

17. Polyester nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure gesättigt ist.

18. Polyester nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure Octansäure oder Isononansäure, bevorzugt Isononansäure ist.

19. Polyester nach einem der Ansprüche 14–18, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Säurezahl ≤ 6 , bevorzugt 0–5,5 bestimmt gemäß DIN 53402 aufweist.

20. Polyester nach einem der Ansprüche 14–19, dadurch gekennzeichnet, dass er ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500–4000 g/mol, bevorzugt 2000–3500 g/mol bestimmt über GPC mit einem Polystyrolstandard in THF mit 0,1 Gew.-% Essigsäure hat.

21. Verfahren zur Herstellung eines hyperverzweigten, dendritischen, partiell säuremodifizierten Polyesters nach einem der Ansprüche 14–20, bei dem zunächst
– ein dendritischer polymerer Polyalkohol (Polyesterpolyol) mit reaktiven und gegebenenfalls geschützten Hydroxylendgruppen, der n dendritische Zweige besitzt, die von einem monomeren oder polymeren Initiator-molekül mit n reaktiven Gruppen (A) entspringen, wobei jeder Zweig g Verzweigungsgenerationen umfasst, wobei jede Generation mindestens einen polymeren oder monomeren Verzweigungskettenverlängerer mit drei funktionellen Gruppen, von denen mindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen (B) sind und eine eine Carboxylgruppe (C) ist, die mit der reaktiven Gruppe (A) und/oder den Hydroxylgruppen (B) reaktiv ist, umfasst, und gegebenenfalls mindestens eine Abstandshaltergeneration, die mindestens einen Abstandshalterkettenverlängerer mit zwei funktionellen Gruppen, von denen eine eine geschützte Hydroxylgruppe (B") und eine eine Gruppe

(D) ist, die mit einer Hydroxylgruppe reaktiv ist, umfasst, wobei n und g ganze Zahlen und mindestens 1 sind, hergestellt wird,

– wobei (i) die zwei Hydroxylgruppen (B) des verwendeten monomeren oder polymeren Kettenverzweigungsverlängerers acetalgeschützte Hydroxylgruppen (B') sind, wobei der Schutz durch Acetal erhalten wird durch eine Reaktion zwischen den zwei Hydroxylgruppen (B) und einer acetalbildenden Carbonylverbindung;

– und (ii) eine erste Verzweigungsgeneration zum Initiator-molekül hinzugefügt wird durch Reaktion zwischen der reaktiven Gruppe (A) und der Carboxylgruppe (C) in einem molaren Verhältnis der reaktiven Gruppen (A) zu den Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die eine Generation umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird; und wobei

– (iii) weitere Verzweigungsgenerationen hinzugefügt werden in $g - 1$ wiederholten Schritten durch Reaktion zwischen reaktiven Hydroxylgruppen (B), die durch Entschützung mittels Acetalspaltung erhalten werden, und Carboxylgruppen (C) in einem molaren Verhältnis von Hydroxylgruppen (B) zu Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die zwei oder mehr Generationen umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird, und

– gegebenenfalls (iv) auf Schritt (ii) und/oder jede Wiederholung von Schritt (iii) einzeln

(a) eine teilweise Schätzung, wie beispielsweise Schätzung als Acetal, Ketal und/oder Ester von verfügbaren reaktiven Hydroxylgruppen (B), wodurch ein polymerer Polyalkohol mit mindestens einer reaktiven Hydroxylgruppe (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder in einem wiederholten Schritt (ii) erhalten wird, und/oder

(b) der Zusatz des optionalen Abstandshalterkettenverlängerers, was nach Entschützung der geschützten Hydroxylgruppe (B') einen polymeren Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder einem wiederholten Schritt (iii) und n dendritische Zweige ergibt, die eine oder mehrere Verzweigungsgenerationen umfassen, und mindestens eine Abstandshaltergeneration zumindest eine Teilgeneration ist;

folgt,

– gefolgt von einer partiellen Veresterung des hydroxyfunktionellen Polyesters mit einer C_8 - C_9 -Monocarbonsäure.

22. Verfahren zur Herstellung des Polyesters nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass ein hyperverzweigter, dendritischer, hydroxyfunktioneller Polyester partiell mit einer C_8 - C_9 -Monocarbonsäure verestert wird.

23. Verwendung einer Klarlackzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Klarlackbeschichtungszusammensetzungen für die Automobilserienlackierung, die Lackierung von Aufbauteilen oder Nutzfahrzeugen oder die Reparaturlackierung.

24. Verwendung einer Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Klarlack für den Einsatz in einem Naß-in-naß-Lackierverfahren geeignet ist.

25. Substrat, beschichtet mit einer Klarlackzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen