

(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
16. April 2009 (16.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/047102 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 161/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/062499

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. September 2008 (19.09.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 047 586.3 5. Oktober 2007 (05.10.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE];
Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GLÖCKNER, Patrick**
[DE/DE]; An der Wohrt 14, 45721 Haltern Am See (DE).
WENNING, Andreas [DE/DE]; Alter Sportplatz 13a,
48301 Nottuln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **EVONIK DEGUSSA GMBH**;
Intellectual Property Management PATENTE und
MARKEN Standort Marl, Bau 1042 / PB 15, 45764
Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht



WO 2009/047102 A1

(54) Title: COATING MATERIAL COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSTOFFZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to coating material compositions consisting of at least one binder, a formaldehyde-free, carbonyl-hydrogenated ketone-aldehyde resin based on formaldehyde of low viscosity, very low colour number and very high heat and light resistance, a colorant and optionally auxiliary and additive materials, their preparation and their use.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Beschichtungsstoffzusammensetzungen bestehend aus mindestens einem Bindemittel, einem formaldehydfreien, carbonylhydrierten Keton- Aldehydharz auf Basis von Formaldehyd mit geringer Viskosität, sehr niedriger Farbzahl und sehr hoher Hitze- und Lichtbeständigkeit, einem Farbmittel und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen, ihre Herstellung und ihre Verwendung.

Beschichtungsstoffzusammensetzungen

Die Erfindung betrifft Beschichtungsstoffzusammensetzungen bestehend aus mindestens einem Bindemittel, einem formaldehydfreien, carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz auf Basis von Formaldehyd mit geringer Viskosität, sehr niedriger Farbzahl und sehr hoher Hitze- und Lichtbeständigkeit, einem Farbmittel und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen, ihre Herstellung und ihre Verwendung

Verwendet werden die Beschichtungsstoffzusammensetzungen für das Beschichten unterschiedlicher Substrate, wie z.B. Metalle, Kunststoffe, Papier, Papierlamine, Pappe, Karton, anorganische Stoffe wie z. B. Keramik, Stein, Beton, Gips und/oder Glas, Textilien, Fasern, Gewebematerialien, Leder und synthetische Materialien, wie z. B. Kunstleder, Holz, Folien aus Kunststoffen und Verbundstoffen wie z. B. aluminiumkaschierten Folien, wobei die Beschichtung weitestgehend frei von Formaldehyd ist.

Nach der Applikation von Beschichtungsstoffen ist ein schnelles Antrocknen wünschenswert, um eine schnelle Weiterverarbeitung zu gewährleisten und um Fehlstellen, verursacht durch z.B. Verschmutzungen wie Staub und Schmutz usw., zu vermeiden. Außerdem ist eine hohe Kratzfestigkeit wichtig, um eine gegenüber mechanischer Belastung unempfindliche Beschichtung zu erhalten.

Es ist bekannt, dass Ketone oder Gemische aus Ketonen und Aldehyden in Gegenwart basischer Katalysatoren oder Säuren zu harzartigen Produkten umgesetzt werden können. So lassen sich aus Gemischen von Cyclohexanon und Methylcyclohexanon Harze herstellen (Ullmann Bd. 12, S. 551). Die Reaktion von Ketonen und Aldehyden führt zumeist zu Hartharzen, die oft in der Lackindustrie Verwendung finden. Technisch bedeutende Keton-Aldehydharze werden heute zumeist unter Verwendung von Formaldehyd hergestellt.

Keton-Formaldehydharze sind bereits seit langem bekannt. Verfahren zur Herstellung sind z. B. beschrieben in DE 33 24 287, US 2,540,885, US 2,540,886, DE 11 55 909, DD 12 433, DE 13 00 256 und DE 12 56 898.

Zur Herstellung werden normalerweise Ketone und Formaldehyd in Gegenwart von Basen miteinander zur Reaktion gebracht.

Keton-Aldehydharze werden in Beschichtungsstoffen z. B. als filmbildende Zusatzkomponenten eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften wie Antrocknungsgeschwindigkeit, Glanz, Härte oder Kratzfestigkeit zu verbessern. Wegen ihres relativ geringen Molekulargewichtes besitzen übliche Keton-Aldehydharze eine geringe Schmelz- und Lösungsviskosität und dienen daher in Beschichtungsstoffen u. a. als filmbildende Funktionsfüllstoffe.

Die Carbonylgruppen der Keton-Aldehydharze unterliegen durch z. B. Bestrahlung mit z.B. Sonnenlicht klassischen Abbaureaktionen wie z. B. vom Norrish-Typ I oder II [Laue, Plagens, Namen und Schlagwort-Reaktionen, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1995].

Die Verwendung nicht modifizierter Keton-Aldehyd- oder Ketonharze ist daher für qualitativ hochwertige Anwendungen z. B. im Außenbereich, bei dem hohe Beständigkeitseigenschaften insbesondere gegenüber Bewitterung und Hitze erforderlich sind, nicht möglich. Diese Nachteile können durch Hydrierung der Carbonylgruppen verbessert werden. Die Umwandlung der Carbonylgruppen in sekundäre Alkohole durch Hydrierung von Keton-Aldehydharzen wird seit langem praktiziert (DE 826 974, DE 870 022, JP 11012338, US 6,222,009).

Die Herstellung carbonyl- und kernhydrierter Keton-Aldehydharze auf Basis von Ketonen, die aromatische Gruppen enthalten, ist ebenfalls möglich. Solche Harze werden in DE 33 34 631 beschrieben.

Wie umfassende eigene Erkenntnisse belegen, ist allen diesen hydrierten Produkten ein relativ hoher Gehalt an freiem Formaldehyd gemein. Durch die durch den Stand der Technik beschriebenen Hydrierverfahren wird zwar der Anteil an freiem Formaldehyd gegenüber den nicht hydrierten Keton-Formaldehydharzen reduziert, es verbleiben jedoch signifikante Mengen freien Formaldehyds in den Hydrierprodukten zurück. Höhere Temperaturen während der Hydrierung können zu einem weiter reduzierten Formaldehydgehalt führen, dies kann sich jedoch nachteilig auf weitere Harzeigenschaften wie z. B. Farbe, Schmelzbereiche, OH-Zahlen usw. auswirken.

Formaldehyd kann gesundheitliche Schädigungen hervorrufen. Eine genaue Klassifizierung ist jedoch zur Zeit noch nicht vorgenommen. Die „International Agency for Research on Cancer“ (IARC), einer Institution der Weltgesundheitsorganisation (WHO), ermittelte kürzlich auf Basis einer Studie, dass Formaldehyd den spontan sehr selten auftretenden Nasenrachenraumkrebs (nasopharyngeal cancer) beim Menschen hervorruft.

Ogleich die IARC-Bewertung rein wissenschaftlich ist und noch keine direkten rechtlichen Konsequenzen hervorruft, ist jedoch im Sinne einer „nachhaltigen Entwicklung“ und einem „verantwortlichen Umgang mit chemischen Stoffen“ die Bereitstellung formaldehydfreier Produkte unabdingbar. Außerdem ist davon auszugehen, dass mittelfristig nur formaldehydfreie Produkte auf dem Markt existieren werden.

Eine Methode, den Formaldehydgehalt von *nicht hydrierten* Aceton-Formaldehydharzen zu senken, ohne die Carbonylgruppen zu reduzieren, wird in US 5,247,066 beschrieben. Hier wird ein Gehalt an freiem Formaldehyd unter 0,4 % erreicht, der jedoch nach heutigen Maßstäben signifikant zu hoch ist. Die vorhandenen Carbonylgruppen beeinträchtigen oben beschriebene Eigenschaften.

Die in den Patentschriften DE 826 974, DE 870 022, JP 11012338, US 6,222,009 und DE 33 34 631 aufgeführten Verfahren führen zu Produkten, die gegenüber den Ausgangsprodukten verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Farbe, Hitze- und Lichtbeständigkeit besitzen. Nach heutigen Gesichtspunkten sind diese Produkte trotz ihrer Verbesserung nicht mehr ausreichend.

Die DE 10 2006 00 9079.9 beschreibt die Herstellung formaldehydfreier, carbonylhidrierter Keton-Aldehydharze. Die Verwendung in Beschichtungsstoffen wird jedoch nicht beschrieben.

Keton-Aldehydharze werden seit jeher eingesetzt, um den Gehalt nicht flüchtiger Bestandteile in Beschichtungsstoffen zu erhöhen. Unter dem Zwang neuer Richtlinien wie z. B. der Richtlinie 1999/13/EG des Rates der EU über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen müssen diese Eigenschaften weiter verbessert werden.

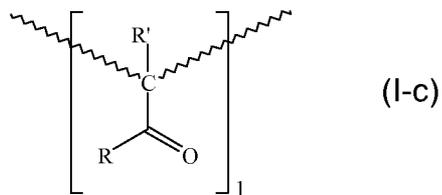
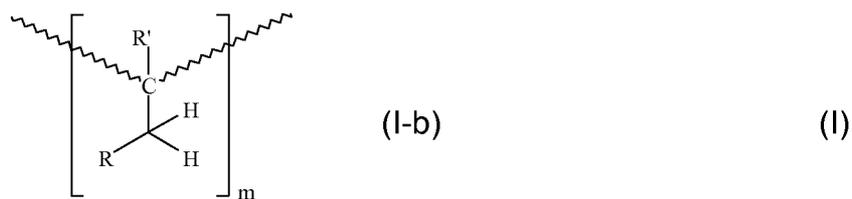
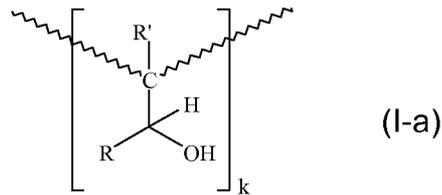
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Beschichtungsstoffzusammensetzungen für das Beschichten unterschiedlicher Substrate zu finden, die frei von freiem Formaldehyd sind. Die Beschichtungsstoffzusammensetzungen sollten eine hohe Antrocknungsgeschwindigkeit, Wasserfestigkeit und Kratzfestigkeit besitzen und eine geringe Lösungsviskosität bei hohem Feststoffanteil. Außerdem sollten die Filme eine gute Haftung zum Untergrund aufweisen, einen geringen Glanzschleier, eine hohe Farbstabilität sowie eine hohe Hitze- und Lichtbeständigkeit besitzen.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe konnte überraschenderweise durch den Einsatz spezieller Beschichtungsstoffzusammensetzungen, die im Folgenden näher beschrieben werden, gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung sind Beschichtungsstoffzusammensetzungen mit einem Gehalt an freiem Formaldehyd unter 100 ppm,

im Wesentlichen enthaltend

- A) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes auf Basis von Formaldehyd, mit einem Gehalt an freiem Formaldehyd von weniger als 3 ppm, das im Wesentlichen die Strukturelemente gemäß Formel I enthält



mit

R = aromatisch mit 6 - 14 Kohlenstoffatomen, (cyclo-)aliphatisch mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen,

R' = H, CH₂OH,

k = 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 12,

m = 0 bis 13, bevorzugt 0 bis 9,

l = 0 bis 2,

wobei die Summe aus k + l + m zwischen 5 und 15 und k > m ist, bevorzugt zwischen 5 und 12 liegt, die drei Strukturelemente alternierend oder statistisch verteilt sein können und wobei die Strukturelemente über CH₂-Gruppen linear und/oder über CH-Gruppen verzweigend verknüpft sind,

und

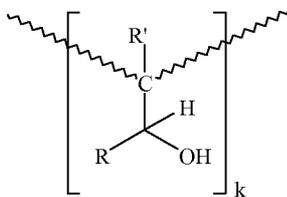
- B) 20 bis 90 Gew.-% mindestens eines Bindemittels,
und
- C) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Farbmittels und/oder Füllstoffs
und
- D) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines Zusatzstoffes,
wobei die Summe der Gewichtsangaben von Komponente A) bis D) 100 Gew.-%
beträgt.

Es wurde gefunden, dass die Kombination der im Folgenden beschriebenen Beschichtungsstoffzusammensetzungen aus den Komponenten A) bis D) alle geforderten Kriterien erfüllen.

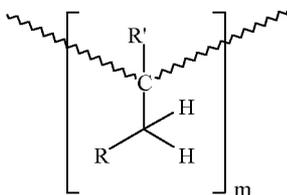
Komponente A)

Die erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A) werden in Mengen von 5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 50 Gew.-% eingesetzt.

Als Komponente A) eignen sich carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze auf Basis von Formaldehyd, mit einem Gehalt an freiem Formaldehyd von weniger als 3 ppm, die im Wesentlichen die Strukturelemente gemäß Formel I enthalten

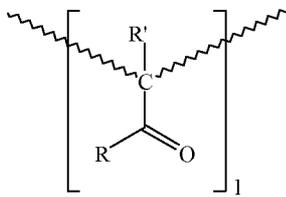


(I-a)



(I-b)

(I)



(I-c)

mit

R = aromatisch mit 6 - 14 Kohlenstoffatomen, (cyclo-)aliphatisch mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen,

R' = H, CH₂OH,

k = 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 12;

m = 0 bis 13, bevorzugt 0 bis 9,

l = 0 bis 2,

wobei die Summe aus k + l + m zwischen 5 und 15 und k > m ist, bevorzugt zwischen 5 und 12 liegt, die drei Strukturelemente alternierend oder statistisch verteilt sein können und wobei die Strukturelemente über CH₂-Gruppen linear und/oder über CH-Gruppen verzweigend verknüpft sind.

Besonders bevorzugt sind dabei carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze A) auf Basis von Formaldehyd

dadurch gekennzeichnet, dass

- der Gehalt an freiem Formaldehyd unter 3 ppm, bevorzugt unter 2,5 ppm, besonders bevorzugt unter 2,0 ppm liegt,
- die Carbonylzahl zwischen 0 und 100 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 0 und 50 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 0 und 25 mg KOH/g liegt,
- die Hydroxylzahl zwischen 50 und 450 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 150 und 400 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 200 und 375 mg KOH/g liegt,
- die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) unter 1,5, bevorzugt unter 1,0, besonders bevorzugt unter 0,75 liegt,
- die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) nach thermischer Belastung des Harzes (24 h, 150 °C) unter 2,0, bevorzugt unter 1,5, besonders bevorzugt unter 1,0 liegt,

- die Polydispersität (Mw/Mn) der Harze zwischen 1,35 und 1,6, besonders bevorzugt zwischen 1,4 und 1,58 liegt,
- die Lösungsviskosität, 40%ig in Phenoxyethanol, zwischen 5000 und 12000 mPa·s, besonders bevorzugt zwischen 6000 und 10000 mPa·s liegt,
- der Schmelzpunkt/-bereich zwischen 50 und 150 °C, bevorzugt zwischen 75 und 140 °C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 130 °C liegt und
- der Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen nach Temperung über 24 h bei 150 °C über 97,0 %, bevorzugt über 97,5 % liegt.

Die Herstellung der erfindungswesentlichen, formaldehydfreien, carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen A) auf Basis von Formaldehyd, die im Wesentlichen die Strukturelemente gemäß Formel I enthalten, erfolgt bevorzugt

- I. durch Herstellung der Grundharze durch Kondensation von mindestens einem Keton mit mindestens einem Aldehyd in Gegenwart mindestens eines basischen Katalysators und ggf. mindestens eines Phasentransferkatalysators, lösemittelfrei oder unter Verwendung eines wassermischbaren organischen Lösemittels, und anschließend
- II. durch kontinuierliche, halb- oder diskontinuierliche Hydrierung der Carbonylgruppen der Keton-Aldehydharze aus I. in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten Lösemittels mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators bei Drücken zwischen 50 und 350 bar, bevorzugt zwischen 100 und 300 bar, besonders bevorzugt zwischen 150 und 300 bar und Temperaturen zwischen 40 und 140 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C.

Auf diese Weise kann der Gehalt an gesundheitsschädlichem Formaldehyd stark reduziert werden. Formaldehydfrei bedeutet, dass die erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze einen Gehalt an freiem Formaldehyd unter 3 ppm, bevorzugt unter 2,5 ppm, besonders bevorzugt unter 2,0 ppm, besitzen.

Es wurde gefunden, dass eine geringe Farbzahl und eine hohe thermische Beständigkeit das Resultat einer geringen Carbonylzahl ($I < 2$ von I-c) ist. Die Carbonylzahl der erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A) liegt zwischen 0 und 100 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 0 und 50 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 0 und 25 mg KOH/g, so dass die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) der erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze unter 1,5, bevorzugt unter 1,0, besonders bevorzugt unter 0,75 liegt und die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) nach thermischer Belastung (24 h, 150 °C) unter 2,0, bevorzugt unter 1,5, besonders bevorzugt unter 1,0 liegt.

Eine möglichst geringe Lösungsviskosität ist erwünscht, damit der Anteil organischer Lösemittel, der unter anderem notwendig ist, um die Lösungsviskosität in den gewünschten Verarbeitungsbereich zu senken, aufgrund der Wirtschaftlichkeit und aufgrund von Umweltschutzaspekten möglichst gering ist. Die Lösungsviskosität der erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze liegt, 40%ig in Phenoxyethanol, zwischen 5000 und 12000 mPa·s, besonders bevorzugt zwischen 6000 und 10000 mPa·s.

Bei gegebenem Molekulargewicht (M_n) ist die Lösungsviskosität umso höher, je uneinheitlicher das gelöste Polymer ist (hohe Polydispersität). Die erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A) besitzen geringe Polydispersitäten (M_w/M_n) zwischen 1,35 und 1,6, besonders bevorzugt zwischen 1,4 und 1,58.

Ein möglichst hoher Schmelzbereich der erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A) ist erwünscht, damit z. B. die Antrocknungsgeschwindigkeit der Beschichtungsstoffe und die Härte der Beschichtungen möglichst hoch sind.

Ein hoher Schmelzpunkt/-bereich kann zum einen über ein hohes Molekulargewicht (Summe aus $k + l + m$ in Formel I) erhalten werden. Je höher jedoch das Molekulargewicht ist, desto höher liegt auch die Lösungsviskosität. Daher war es

erwünscht, den Schmelzpunkt/-bereich anzuheben, ohne das Molekulargewicht zu erhöhen. Dies konnte erreicht werden, in dem k in Formel I immer überwiegt und bevorzugt möglichst hoch gewählt wird. Der Wert für k beträgt 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 12. Die erfindungswesentlichen carbonylhidrerten Keton-Aldehydharze A) besitzen Schmelzpunkte/-bereiche zwischen 50 und 150 °C, bevorzugt zwischen 75 und 140 °C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 130 °C.

Ein hohes k nach Formel I wirkt sich zudem positiv auf die Löslichkeit der erfindungswesentlichen carbonylhidrerten Keton-Aldehydharze A) in polaren Lösemitteln wie z. B. Alkoholen aus, was vor allem bei Beschichtungsstoffen wichtig ist, da hier häufig Alkohole wie z.B. Ethanol verwendet werden. Auch wird die Verträglichkeit zu polaren Bindemitteln wie z.B. Nitrocellulose hierdurch positiv beeinflusst. Daher wird k so gewählt, dass k größer als m ist und dass die Hydroxylzahl zwischen 50 und 450 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 150 und 400 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 200 und 375 mg KOH/g liegt.

Die Löslichkeitseigenschaften können eingestellt werden, durch das Verhältnis aus k , l und m . Je höher zum Beispiel k ist und je geringer m und l , desto besser sind die erfindungswesentlichen carbonylhidrerten Keton-Aldehydharze A) löslich in polaren Lösemitteln wie zum Beispiel Alkoholen und desto besser ist die Verträglichkeit zu polaren Bindemitteln wie z.B. Nitrocellulose. Auf der anderen Seite muss das Verhältnis aus k , l und m so gewählt werden, dass weitere Eigenschaften wie z. B. die Wasserbeständigkeit nicht negativ beeinflusst werden.

Die Werte für k , l und m sowie die Summe der Werte können ganze Zahlen, z. B. 2, aber auch Zwischenwerte, wie z. B. 2,4 annehmen.

Komponenten zur Herstellung der carbonylgruppenhaltigen Grundharze,

Verfahrensschritt I.

Ketone und Aldehyde

Als Ketone zur Herstellung der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A) auf Basis von Formaldehyd eignen sich alle Ketone, insbesondere alle α -Methylketone, die in α' -Position zur Carbonylgruppe keine Reaktionsmöglichkeit besitzen oder in α' -Position nur eine geringe Reaktivität aufweisen, wie z. B. Acetophenon, Derivate des Acetophenons wie z. B. Hydroxyacetophenon, alkylsubstituierte Acetophenon-derivate mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen am Phenylring, Methoxyacetophenon, 3,3-Dimethylbutanon, Methylisobutylketon aber auch Propiophenon allein oder in Mischungen. Diese Ketone, insbesondere die α -Methylketone, sind von 70 bis 100 mol-% bezogen auf die Ketonkomponente in den erfindungsgemäßen Harzen enthalten. Bevorzugt werden carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze A) auf Basis der Ketone Acetophenon, 3,3-Dimethylbutanon und Methylisobutylketon allein oder in Mischung.

Des Weiteren können weitere CH-acide Ketone im untergeordneten Maßstab in Mischung zu den oben genannten Ketonen bis zu 30 mol-%, bevorzugt bis zu 15 mol-% bezogen auf die Ketonkomponente verwendet werden, wie z. B. Aceton, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon und Cyclooctanon, Cyclohexanon und alle alkylsubstituierten Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung. Als Beispiele alkylsubstituierter Cyclohexanone können 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon genannt werden. Bevorzugt werden Cyclohexanon, Methylethylketon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon.

Neben Formaldehyd eignen sich als zusätzliche Aldehyd-Komponenten der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A) auf Basis von Formaldehyd prinzipiell unverzweigte oder verzweigte Aldehyde, wie z. B. Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd sowie Dodecanal. Im Allgemeinen können alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannte Aldehyde eingesetzt

werden. Bevorzugt wird jedoch Formaldehyd allein verwendet. Die weiteren Aldehyde können in Anteilen zwischen 0 und 75 mol-%, bevorzugt 0 und 50 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 0 und 25 mol-% bezogen auf die Aldehydkomponente eingesetzt werden. Aromatische Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd, können in Mischung mit Formaldehyd bis zu 10 mol-% ebenfalls enthalten sein.

Das benötigte Formaldehyd wird üblicherweise als ca. 20 bis 40 Gew.-%ige wässrige oder alkoholische (z. B. Methanol oder Butanol) Lösung eingesetzt. Andere Einsatzformen des Formaldehyds sind Formaldehyd-spendende Verbindungen wie z. B. para-Formaldehyd und/oder Trioxan.

Ganz besonders bevorzugt werden als Ausgangsverbindungen für die carbonylihydrierten Keton-Aldehydharze Acetophenon, 3,3-Dimethylbutanon sowie Methylisobutyl-keton und gegebenenfalls CH-acide Ketone ausgewählt aus Cyclohexanon, Methylethylketon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon allein oder in Mischung und Formaldehyd eingesetzt. Es ist dabei auch möglich, Mischungen unterschiedlicher Keton-Aldehydharze A) zu verwenden.

Das molare Verhältnis zwischen der Keton und der Aldehydkomponente liegt zwischen 1 : 0,25 bis 1 zu 15, bevorzugt zwischen 1 : 0,9 bis 1 : 5 und besonders bevorzugt zwischen 1 : 0,95 bis 1 : 4.

Verfahren zur Herstellung der carbonylgruppenhaltigen Grundharze,

Verfahrensschritt I.

Zur Herstellung der carbonylgruppenhaltigen Grundharze I. wird das jeweilige Keton oder eine Mischung verschiedener Ketone mit Formaldehyd oder einer Mischung aus Formaldehyd und zusätzlicher Aldehyde in Gegenwart mindestens eines basischen Katalysators zur Reaktion gebracht. Insbesondere bei Verwendung von Formaldehyd als wässrige Lösung und Ketonen, deren Wasserlöslichkeit begrenzt ist, können vorteilhaft wassermischbare organische Lösemittel verwendet werden. Wegen der

unter anderem damit verbundenen besseren Phasenmischung ist der Reaktionsumsatz dann schneller und vollständiger. Außerdem kann gegebenenfalls mindestens ein Phasentransferkatalysator zusätzlich eingesetzt werden, wodurch es z. B. möglich ist, die Menge an Alkaliverbindung zu reduzieren. Nach Beendigung der Reaktion wird die wässrige Phase von der Harzphase separiert. Das Rohprodukt wird mit saurem Wasser solange gewaschen, bis eine Schmelzprobe des Harzes klar erscheint. Dann wird das Harz durch Destillation getrocknet.

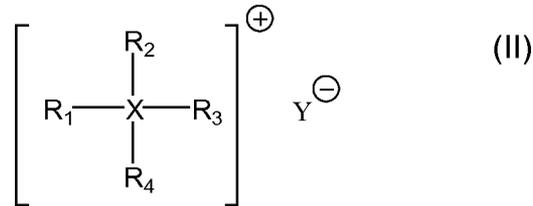
Die Reaktion zur Herstellung der Grundharze aus Keton und Aldehyd wird in einem basischen Milieu durchgeführt. Im Allgemeinen können alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannten basischen Katalysatoren, wie z. B. Alkaliverbindungen, eingesetzt werden. Bevorzugt sind Hydroxide wie z. B. der Kationen NH_4 , NR_4 , Li, Na, K. Ganz besonders bevorzugt sind Hydroxide der Kationen NH_4 , NR_4 , Li, Na.

Die Reaktion zur Herstellung der Grundharze aus Keton und Aldehyd kann unter Verwendung eines Hilfslösemittels durchgeführt werden. Als geeignet haben sich Alkohole wie z. B. Methanol oder Ethanol erwiesen. Es ist auch möglich, als Hilfslösemittel wasserlösliche Ketone einzusetzen, die dann in das Harz mit einreagieren.

Zur Aufreinigung der Grundharze I. muss der verwendete basische Katalysator entfernt werden. Dies kann leicht durch Waschen mit Wasser unter Verwendung von Säuren zur Neutralisation geschehen. Im Allgemeinen sind für die Neutralisation alle Säuren wie z. B. alle organischen und/oder anorganischen Säuren, geeignet. Bevorzugt sind organische Säuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt organische Säuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

In der Polykondensationsmischung zur Herstellung der Grundharze aus Keton und Aldehyd können optional Phasentransferkatalysatoren zusätzlich verwendet werden.

Bei Verwendung eines Phasentransferkatalysators werden 0,01 bis 15 Gew.-% - bezogen auf das Keton – eines Phasentransferkatalysators der allgemeinen Formel (II)



eingesetzt, wobei

X: ein Stickstoff- oder Phosphoratom,

R₁, R₂, R₃, R₄: gleich oder verschieden sein können und einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen in der Kohlenstoffkette und/oder einen Phenyl- und/oder einen Benzylrest

und

Y: das Anion einer (an)organischen Säure oder ein Hydroxidion bedeuten.

Für den Fall quaternärer Ammoniumsalze sind Alkylreste (R₁₋₄) mit 1 bis 22 C-Atomen, insbesondere solche mit 1 bis 12 C-Atomen, in der Kohlenstoffkette und/oder Phenyl- und/oder Benzylresten und/oder Mischungen aus beiden bevorzugt. Als Anionen kommen solche starker (an)organischer Säuren wie z. B. Cl⁻, Br⁻, J⁻ aber auch Hydroxide, Methoxide oder Acetate in Frage. Beispiele quaternärer Ammoniumsalze sind Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid, Tributylbenzylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumjodid, Triethylbenzylammoniumchlorid oder Triethylbenzylammoniumjodid, Tetramethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumchlorid. Vorzugsweise wird Benzyltributylammoniumchlorid, Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid und/oder Triethylbenzylammoniumchlorid eingesetzt.

Für quaternäre Phosphoniumsalze sind für R_{1-4} Alkylreste mit 1 bis 22 C-Atomen und/oder Phenylreste und/oder Benzylreste bevorzugt. Als Anionen kommen solche starker (an)organischer Säuren wie z. B. Cl^- , Br^- , J^- aber auch Hydroxide, Methoxide oder Acetate in Frage.

Als quaternäre Phosphoniumsalze kommen z. B. Triphenylbenzylphosphoniumchlorid oder Triphenylbenzylphosphoniumjodid in Frage. Es können allerdings auch Mischungen eingesetzt werden.

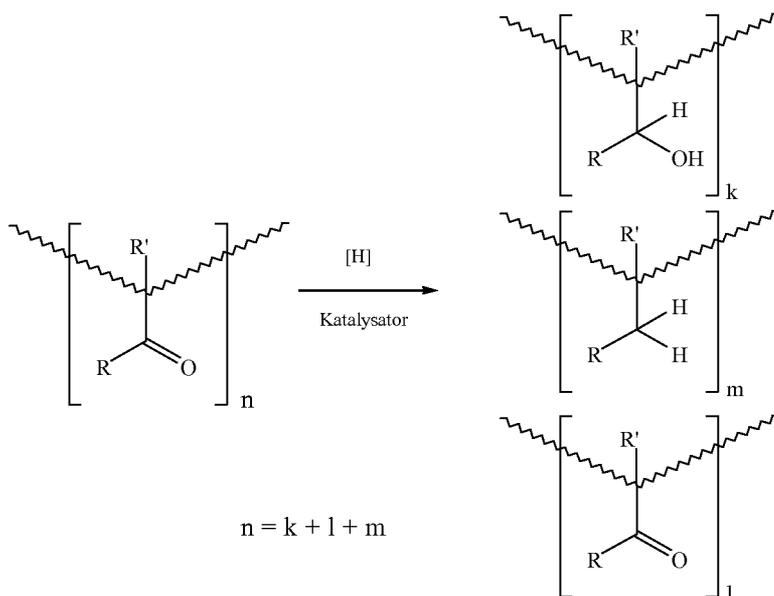
Der gegebenenfalls enthaltene Phasentransferkatalysator wird in Mengen von 0,01 bis 15, vorzugsweise von 0,1 bis 10,0, und insbesondere in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-% - bezogen auf das eingesetzte Keton – in der Polykondensationsmischung eingesetzt.

Besonders bevorzugte Ausführungsform

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird zunächst das carbonylgruppenhaltige Grundharz I. hergestellt. Hierzu werden 10 mol Keton in einer 50 bis 90%igen methanolischen Lösung, 0 bis 5 Massen-% eines Phasentransferkatalysators und 1 bis 5 mol einer wässrigen Formaldehydlösung vorgelegt und unter Rühren homogenisiert. Sodann erfolgt unter Rühren die Zugabe von 0,1 bis 5 mol einer wässrigen Natronlaugelösung. Bei 70 bis 115 °C erfolgt dann unter Rühren die Zugabe von 4 bis 10 mol einer wässrigen Formaldehydlösung über 30 bis 120 min. Der Rührer wird nach weiteren 0,5 bis 5 h Rühren bei Rückflusstemperatur abgestellt. Optional können nach etwa einem Drittel der Laufzeit weitere 0,1 bis 1 mol einer wässrigen Formaldehydlösung zugegeben werden. Die wässrige Phase wird von der Harzphase separiert. Das Rohprodukt wird mit Wasser unter Verwendung einer organischen Säure solange gewaschen, bis eine Schmelzprobe des Harzes klar erscheint. Dann wird das Harz durch Destillation getrocknet.

Verfahren zur Herstellung der erfindungswesentlichen Keton-Aldehydharze gemäß Verfahrensschritt II.

Die Harze aus Keton und Aldehyd werden in Gegenwart eines Katalysators mit Wasserstoff hydriert. Dabei werden die Carbonylgruppen des Keton-Aldehydharzes in eine sekundäre Hydroxygruppe umgewandelt. Je nach Reaktionsbedingungen kann ein Teil der Hydroxygruppen abgespalten werden, so dass Methylengruppen resultieren. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass der Anteil nicht reduzierter Carbonylgruppen gering ist. Zur Veranschaulichung dient folgendes vereinfachtes Schema:



Als Katalysatoren können prinzipiell alle Verbindungen eingesetzt werden, die die Hydrierung von Carbonylgruppen sowie die Hydrierung freien Formaldehyds zu Methanol mit Wasserstoff katalysieren. Es können homogene oder heterogene Katalysatoren eingesetzt werden, besonders bevorzugt sind heterogene Katalysatoren.

Um die erfindungsgemäßen formaldehydfreien Produkte zu erhalten, haben sich insbesondere Metallkatalysatoren ausgewählt aus Nickel, Kupfer, Kupfer-Chrom, Palladium, Platin, Ruthenium und Rhodium allein oder in Mischung als geeignet

erwiesen, besonders bevorzugt sind Nickel-, Kupfer-Chrom und Rutheniumkatalysatoren.

Zur Erhöhung der Aktivität, Selektivität und/oder Standzeit können die Katalysatoren zusätzlich Dotiermetalle oder andere Modifizierungsmittel enthalten. Typische Dotiermetalle sind z. B. Mo, Fe, Ag, Cr, Ni, V, Ga, In, Bi, Ti, Zr und Mn sowie die seltenen Erden. Typische Modifizierungsmittel sind z. B. solche, mit denen die Säure-Base-Eigenschaften der Katalysatoren beeinflusst werden können, wie z. B. Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. deren Verbindungen sowie Phosphorsäure oder Schwefelsäure sowie deren Verbindungen. Die Katalysatoren können in Form von Pulvern oder Formkörpern, wie z. B. Extrudaten oder gepressten Pulvern, eingesetzt werden. Es können Vollkontakte, Raney-Typ-Katalysatoren oder Trägerkatalysatoren zur Anwendung kommen. Bevorzugt sind Raney-Typ und Trägerkatalysatoren. Geeignete Trägermaterialien sind z. B. Kieselgur, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Alumosilikate, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminium-Silicium-Mischoxide, Magnesiumoxid und Aktivkohle. Das Aktivmetall kann in dem Fachmann bekannter Weise auf das Trägermaterial aufgebracht werden, wie z. B. durch Imprägnierung, Aufsprühen oder Fällung. Je nach Art der Katalysatorherstellung sind weitere, dem Fachmann bekannte Präparationsschritte notwendig, wie z. B. Trocknung, Calcinierung, Formgebung und Aktivierung. Zur Formgebung können optional weitere Hilfsstoffe wie z. B. Graphit oder Magnesiumstearat zugesetzt werden.

Die katalytische Hydrierung kann in der Schmelze, in Lösung eines geeigneten Lösemittels oder dem Hydrierprodukt selbst als „Lösungsmittel“ erfolgen. Das gegebenenfalls verwendete Lösemittel kann, falls gewünscht, nach beendeter Reaktion abgetrennt werden. Das abgetrennte Lösemittel kann in den Prozess zurückgeführt werden, wobei je nach verwendetem Lösungsmittel zusätzliche Reinigungsschritte zur vollständigen oder teilweisen Entfernung von leichter oder schwerer flüchtigen Nebenprodukten, wie z. B. Methanol und Wasser, notwendig sein können. Geeignete Lösemittel sind solche, in denen sich sowohl das Edukt als auch das Produkt in

ausreichender Menge lösen, und die sich unter den gewählten Hydrierbedingungen inert verhalten. Dies sind z. B. Alkohole, bevorzugt n- und i-Butanol, cyclische Ether, bevorzugt Tetrahydrofuran und Dioxan, Alkylether, Aromaten, wie z. B. Xylol und Ester, wie z. B. Ethyl- und Butylacetat. Es sind auch Mischungen dieser Lösungsmittel möglich. Die Konzentration des Harzes im Lösungsmittel kann zwischen 1 und 99 % variiert werden, bevorzugt zwischen 10 und 50 %.

Um hohe Umsätze bei möglichst geringen Verweilzeiten im Reaktor zu erzielen, sind relativ hohe Drücke vorteilhaft. Der Gesamtdruck im Reaktor liegt zwischen 50 und 350 bar, bevorzugt 100 bis 300 bar. Die optimale Hydriertemperatur ist vom verwendeten Hydrierkatalysator abhängig. So sind für Rhodiumkatalysatoren bereits Temperaturen von 40 bis 75 °C, bevorzugt von 40 bis 60°C ausreichend, wohingegen mit Cu- oder Cu/Cr-Katalysatoren höhere Temperaturen notwendig sind, die typischerweise zwischen 100 und 140 °C liegen.

Die Hydrierung zu den erfindungsgemäßen Harzen kann in diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise erfolgen. Es ist auch eine halbkontinuierliche Fahrweise möglich, bei der in einem Satzreaktor kontinuierlich Harz und/oder Lösungsmittel zugefahren wird, und/oder kontinuierlich ein oder mehrere Reaktionsprodukte und/oder Lösungsmittel entfernt werden.

Die Katalysatorbelastung beträgt 0,05 bis 4 t Harz pro Kubikmeter Katalysator und Stunde, bevorzugt 0,1 bis 2 t Harz pro Kubikmeter Katalysator und Stunde.

Zur Steuerung des Temperaturverlaufs im Reaktor und insbesondere zur Begrenzung der maximalen Temperatur sind verschiedene, dem Fachmann bekannte Methoden, geeignet. So kann z. B. bei ausreichend kleinen Harzkonzentrationen vollständig ohne zusätzliche Reaktorkühlung gearbeitet werden, wobei das Reaktionsmedium die freiwerdende Energie vollständig aufnimmt und dadurch konvektiv aus dem Reaktor heraus führt. Geeignet sind weiterhin zum Beispiel Hordenreaktoren mit Zwischen-

kühlung, die Verwendung von Wasserstoffkreisläufen mit Gaskühlung, die Rückführung eines Teils des gekühlten Produktes (Kreislaufreaktor) und die Verwendung von externen Kühlmittelkreisläufen, insbesondere bei Rohrbündelreaktoren.

Bevorzugte Ausführungsform zur Herstellung der erfindungswesentlichen, carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A)

Zur Hydrierung (Verfahrensschritt II.) des hergestellten carbonylgruppenhaltigen Harzes aus Verfahrensschritt I. wird in kontinuierlichen Festbettreaktoren gearbeitet. Besonders geeignet für die Herstellung der erfindungsgemäßen Harze sind Schachtöfen und Rohrbündel, die bevorzugt in Rieselbettfahrweise betrieben werden. Dabei werden Wasserstoff und das zu hydrierende Harz, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, am Kopf des Reaktors auf die Katalysatorschüttung gegeben. Alternativ kann der Wasserstoff auch im Gegenstrom von unten nach oben geführt werden. Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann – falls erwünscht – anschließend abgetrennt werden.

Zur Verbesserung der Antrocknungsgeschwindigkeit können die Keton-Aldehydharze (Komponente A) auch mit Di- und / oder Polyisocyanaten umgesetzt werden. Die so erhaltenen urethanisierten Produkte besitzen eine verbesserte Antrocknungsgeschwindigkeit und Wasserfestigkeit.

Als Isocyanate geeignet sind aromatische, aliphatische und/oder cycloaliphatische Di- und/oder Polyisocyanate. Beispiele für Diisocyanate sind Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyldiethylcyclohexandiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanat, wie 4-

Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und -triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodecandi- und -triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2'- und 2,4'- und 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI) allein oder in Mischungen, bevorzugt besteht das H_{12} MDI aus mindestens 80 Gew.-% des 4,4'- H_{12} MDI, bevorzugt aus 85 – 95 Gew.-%, 2,5(2,6)-Bis(isocyanato-methyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3- H_6 -XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4- H_6 -XDI), allein oder in Mischung. Bevorzugt werden H_{12} MDI, IPDI, HDI, TMDI, ganz besonders bevorzugt H_{12} MDI, IPDI.

Eine andere bevorzugte Klasse von Polyisocyanaten als Komponente B) sind die durch Dimerisierung, Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung der einfachen Diisocyanate hergestellten Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül, beispielsweise die Umsetzungsprodukte dieser einfachen Diisocyanate, wie z. B. IPDI, TMDI, HDI und/oder H_{12} MDI mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit) bzw. mehrwertigen Polyaminen. Ebenfalls bevorzugt sind die Isocyanurate, die durch Trimerisierung der einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und H_{12} MDI, erhältlich sind. Ganz besonders bevorzugt werden Isocyanurate des IPDI sowie Umsetzungsprodukte von IPDI, TMDI, HDI und/oder H_{12} MDI mit Trimethylolpropan und oder Pentaerythrit.

Komponente B)

Die erfindungswesentlichen Bindemittel B) werden in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 75 Gew.-% eingesetzt.

Bevorzugt werden Bindemittel, aus der Gruppe der Polyurethane, Polyacrylate, Polyether, gesättigte und/oder ungesättigte Polyester und Copolyester, Alkydharze, Polyamide, Casein, Polyharnstoffe, Derivate der Cellulose wie z. B. Cellulosenitrat, Celluloseether und/oder Celluloseacetobutyrate, Polyvinylalkohole und Derivate, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, (Cyclo)Kautschuke, Naturharze, Kohlenwasserstoffharze wie z. B. Cumaron-, Inden-, Cyclopentadienharze,

Terpenharze, Maleinatharze, Phenolharze, Phenol-Aldehydharze, Harnstoff-Aldehydharze, Keton-Aldehydharze, Ketonharze, Aminoplaste (z. B. Melamin-, Benzoguanaminharze), Polyolefine, acrylierte Polyester, acrylierte Polyether, acrylierte Epoxidharze, Urethanacrylate, Epoxidharze, Resole, Kolophoniumharze, Resinate, Kieselsäureester und Alkalisilikate (z. B. Wasserglas), Silikonharze, chlor- und/oder fluorhaltigen Polymere wie z. B. Polyvinylchlorid und seinen Derivaten, Chlorkautschuke, chlorierten Polyester, PVDF eingesetzt. Es können auch Mischungen eingesetzt werden. Die Bindemittel können fremd- und/oder selbstvernetzend sein, lufttrocknend (physikalisch trocknend) und/oder oxidativ härtend sein. Bevorzugt werden Polyurethane, Polyacrylate, Polyether, gesättigte und/oder ungesättigte Polyester und Copolyester, Alkydharze, Polyharnstoffe, Derivate der Cellulose wie Cellulosenitrat, Celluloseether und/oder Celluloseacetobutyrate, Polyvinylalkohole und Derivate, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, Naturharze, Kohlenwasserstoffharze wie Cumaron-, Inden-, Cyclopentadienharze, Terpenharze, Maleinatharze, Phenolharze, Phenol-Aldehydharze, Harnstoff-Aldehydharze, Keton-Aldehydharze, Ketonharze, Aminoplaste wie Melamin-, Benzoguanaminharze, Resole, Kolophoniumharze, Resinate, allein oder in Mischungen, eingesetzt

Die Bindemittel können in organischen Lösemitteln aber auch in Reaktivverdünnern löslich sein und/oder in Wasser löslich, misch- bzw. dispergierbar.

Grundsätzlich geeignet sind alle Bindemittel, die in Lackindustrie verwendet werden.

Komponente C)

Die Komponente C) wird in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-% eingesetzt. Grundsätzlich geeignet sind alle Farbmittel und/oder Füllstoffe, die in der Lackindustrie verwendet werden. Ausgewählt werden sie nach coloristischen Aspekten und Anforderungen wie z.B. Farbton, Farbstärke, Helligkeit, Sättigung, Transparenz, Deckvermögen, Lichteinheit, Ausbluteinheit, Verträglichkeit usw. sowie nach mechanischen Aspekten und Anforderungen wie z. B. Härte, Elastizität, usw..

Es werden anorganische Pigmente und Füllstoffe wie z. B. Miloriblau, Titandioxid, Eisenoxide, Metallpigmente (z. B. Spinell, Bismutvanadat, Nickeltitan, Chromoxid), Pigmentruße sowie Carbonate, wie z. B. Kreide, Kalksteinmehl, Calcit, Dolomit, Bariumcarbonat, Sulfate, wie z. B. Baryt, Blanc fixe, Calciumsulfate, Silicate, wie z. B. Talk, Pyrophyllit, Chlorit, Glimmer, Kaolin, Schiefermehl, Feldspalte, gefällte Ca-, Al-, Ca/Al-, Na/Al-Silicate, Kieselsäuren, wie z. B. Quarz, Quarzgut, Cristobalit, Kieselgur, gefällte und/oder pyrogene Kieselsäure, Glasmehl und Oxide, wie z. B. Magnesium- und Aluminiumoxide und -hydroxide sowie organische Pigmente wie z. B. Isoindolin-, Azo-, Chinacridon-, Perylen, Dioxazin, Phthalocyanin-Pigmente verwendet. Außerdem können Metalleffektpigmente wie z. B. Aluminium-, Kupfer-, Kupfer/Zink- und Zink-Pigmente, feuergefärbte Bronzen, Eisenoxid-Aluminium-Pigmente, Interferenz- bzw. Perlglanzeffektpigmente wie z. B. Metalloxid-Glimmer-Pigmente, Bismutoxidchlorid, basisches Bleicarbonat, Fischsilber oder mikronisiertes Titandioxid, blättchenförmiger Graphit, blättchenförmiges Eisenoxid, Mehrschicht-Effektpigmente aus PVD-Filmen bzw. nach dem CVD-Verfahren hergestellt (Chemical Vapor Deposition) sowie Flüssigkristall-(Polymer)-Pigmente verwendet werden. Darüber hinaus kommen Farbstoffe zum Einsatz. Eine Aufstellung verwendeter Pigmente, Füllstoffe und/oder Farbstoffe ist in „Römp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Herausgeber Dr. Ulrich Zorll, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998“ oder „Pigment- und Füllstofftabellen, Herausgeber Olaf Lückert, Vincentz Verlag, Hannover, 2002“ gegeben.

Komponente D)

Die erfindungswesentliche Komponente D) wird in Mengen von 5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 45 Gew.-% eingesetzt.

Grundsätzlich geeignet sind alle Hilfs- und Zusatzstoffe (Additive), die in der Lackindustrie verwendet werden.

Als Komponente D) besonders geeignet sind Hilfs- und Zusatzstoffe wie zum Beispiel Inhibitoren, organische Lösemittel, Wasser, grenzflächenaktive Substanzen,

Sauerstoff- und/oder Radikalfänger, Katalysatoren, Lichtschutzmittel, Farbaufheller, Photosensibilisatoren und -initiatoren, Additive zur Beeinflussung rheologischer Eigenschaften wie z. B. Thixotropiermittel und/oder Eindickungsmittel, Verlaufmittel, Hautverhinderungsmittel, Entschäumer und Entlüfter, Antistatika, Gleitmittel, Netz- und Dispergiermittel, Vernetzer wie z. B. Melamin-Formaldehydharze, blockierte und/oder nicht blockierte (Poly)Isocyanate, (Poly)Amine und/oder (Poly)Carbonsäuren, Konservierungsmittel wie z. B. auch Fungizide und/oder Biozide, thermoplastische Additive, Weichmacher, Mattierungsmittel, Brandschutzmittel, interne Trennmittel und/oder Treibmittel.

Als Lösemittel D) geeignet sind solche, die in der Lackindustrie verwendet werden. Bevorzugt werden z. B. Alkohole, Acetate, Ketone, Ether, Glykolether, Aliphaten, Aromaten, allein oder in Mischung. Es können aber auch so genannte Reaktivverdünner verwendet werden, die in strahlenhärtenden Beschichtungsstoffen üblicherweise Anwendung finden wie z. B. mono- di-, oder höherfunktionelle Acrylatmonomere, die auch alkoxyliert sein können, und/oder Vinylether.

Herstellung der Beschichtungsstoffzusammensetzungen aus den Komponenten

A) bis D):

Die Herstellung der Beschichtungsstoffzusammensetzungen erfolgt durch intensives Mischen der Komponenten bei Temperaturen von 20 bis 80 °C („Lehrbuch der Lacktechnologie“, Th. Brock, M. Grotklaes, P. Mischke, Hrsg. V. Zorll, Vincentz Verlag, Hannover, 1998, Seite 229 ff.).

Nicht flüssige Komponenten werden ggf. vor dem Mischen zuerst in geeigneten Lösemitteln oder Wasser in Lösung gebracht, anschließend werden die restlichen Komponenten unter Rühren zugefügt. Im Falle von z.B. Pigmenten und / oder Füllstoffen erfolgt eine Dispergierung unter Verwendung geeigneter Aggregate wie z.B. Dissolvern, Dreiwalzen, Perlmühlen, Kugelmühlen o.ä.

Der Formaldehydgehalt der Beschichtungsstoffzusammensetzungen liegt unter 100 ppm, bevorzugt unter 50 ppm und besonders bevorzugt unterhalb von 10 ppm.

Die beanspruchten Beschichtungsstoffzusammensetzungen werden verwendet für das Beschichten unterschiedlicher Substrate, wie z.B. Metalle, Kunststoffe, Papier, Papierlamine, Pappe, Karton, anorganische Stoffe wie z. B. Keramik, Stein, Beton, Gips, Glas, Textilien, Fasern, Gewebematerialien, Leder, synthetische Materialien, wie z. B. Kunstleder, Holz, Folien aus Kunststoffen, oder Verbundstoffen wie z. B. aluminiumkaschierten Folien.

Die Beschichtungsstoffzusammensetzungen werden verwendet sowohl im Innen- als auch im Außenbereich, wie z. B. als Bautenschutzfarben/-lacke, Straßenmarkierungsfarben, Automobillacke (OEM, Refinish), Coil-Coatings, Can-Coatings, Textilveredelung, Holzlacke, Kunststofflacke, sowie für dekorative Anwendungen, usw. Auch für den Einsatz in Klebstoffen, wie z. B. für die Verklebung von Textilien, Leder, Papier, Kunststoffen, Metallen und ähnlichen Werkstoffen, sind solche Zusammensetzungen geeignet.

Dabei können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe durch alle bekannten Methoden appliziert werden, z.B. Rollen, Streichen, Tauchen, Fluten, Spritzen, Gießen, Walzen, Sprühen, Drucken, Wischen, Waschen, Trommeln, Zentrifugieren.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffzusammensetzungen zeichnen sich durch eine besonders hohe Antrocknungsgeschwindigkeit, Kratz- und Wasserfestigkeit aus.

Die Filme besitzen einen hohen Glanz und einen geringen Glanzschleier, eine hohe Farbstabilität sowie eine sehr hohe Hitze- und Lichtbeständigkeit.

Die getrockneten, gehärteten bzw. vernetzten Filme besitzen gute Haftungseigenschaften auf darunter liegenden Beschichtungen; auch ist die Zwischenschichthftung zu darüber liegenden Schichten positiv beeinflusst.

Die beanspruchten Beschichtungsstoffzusammensetzungen weisen auf den verwendeten Substraten einen einwandfreien Verlauf auf und sind frei von Oberflächenstörungen, wie zum Beispiel Kratern und Benetzungstörungen.

Je nach Applikationsverfahren werden die Viskositäten der Beschichtungsstoffzusammensetzungen eingestellt. Bei gegebener Lösungsviskosität besitzen die beanspruchten Beschichtungsstoffzusammensetzungen einen nicht flüchtigen Anteil von 10 % bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 25 % bis 100 %.

Gegenstand der Erfindung sind auch die mit den Beschichtungsstoffzusammensetzungen beschichteten Gegenstände.

Die folgenden Beispiele sollen die gemachte Erfindung weiter erläutern aber nicht ihren Anwendungsbereich beschränken:

Beispiele

Analytische Methoden der erfindungswesentlichen Komponente A)

Bestimmung des Gehaltes an freiem Formaldehyd

Der Formaldehydgehalt wird nach der Lutidin-Methode mittels HPLC ermittelt (Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB K 84.00 7(EG): „Nachweis und quantitative Bestimmung des freien Formaldehyds“)

Gerät: HPLC-System mit zwei isokratischen Pumpen, thermostatisiertem Reaktor, variablem UV/VIS-Detektor und Auswerteeinheit, z. B. Hewlett-Packard HP 1100 mit PC-gestützter Auswertesoftware ChemStation.

Stationäre Phase C18-reversed-phase, 5 µm, 250 x 4,0 mm

Mobile Phase Milli-Q-Wasser

Injektionsvolumen 20 µl

Nachsäulenderivatisierung Acetylaceton-Lösung

Fluss 1,0 ml/min

Detektion UV-Detektion bei 420 nm

Probenvorbereitung 250 mg in 3 ml THF lösen und mit Wasser auf 25 ml auffüllen

Kalibrierlösung 100 mg Formaldehyd-Lösung/100 ml Wasser

1:1000 Verdünnung in Wasser

Auswertung gegen externen Standard

Bestimmung der Hydroxylzahl

Die Bestimmung der OH-Zahl der erfindungswesentlichen Komponente A) erfolgt in Anlehnung an die DIN 53240-2 „Bestimmung der Hydroxylzahl“. Hierbei ist darauf zu achten, dass eine Acetylierungszeit von 3 h exakt eingehalten wird.

Bestimmung der Carbonylzahl

Die Bestimmung der Carbonylzahl der erfindungswesentlichen Komponente A) erfolgt FT-IR-spektroskopisch nach Kalibrierung mit 2-Ethylhexanon in THF in einer NaCl-Küvette.

Bestimmung der Farbzahl nach Gardner vor und nach thermischer Belastung

Die Bestimmung der Farbzahl nach Gardner der erfindungswesentlichen Komponente A) erfolgt in 50%iger Lösung des Harzes in Ethylacetat in Anlehnung an DIN ISO 4630. Ebenfalls wird auf diese Weise die Farbzahl nach thermischer Belastung der erfindungswesentlichen Komponente A) ermittelt. Hierzu werden 5 g des Harzes A) zunächst 24 h bei 150 °C in Luftatmosphäre gelagert. Sodann erfolgt die Bestimmung der Farbzahl nach Gardner in 50%iger Lösung des thermisch belasteten Harzes in Ethylacetat in Anlehnung an DIN ISO 4630.

Bestimmung der Lösungsviskosität der Komponente A)

Die Bestimmung der Lösungsviskosität erfolgt nach der DIN EN ISO 3219. Das Festharz wird in einem geeigneten Lösemittel wie beispielsweise Phenoxyethanol, mit einem Feststoffgehalt von beispielsweise 40%ig gelöst. Die Messung der Viskosität erfolgt bei 23 °C mittels Platte/Kegel-Rotationsviskosimeter (1/40s).

Bestimmung der Polydispersität

Es erfolgt die Messung der Molekulargewichtsverteilung der erfindungswesentlichen Komponente A) mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrol als Standard. Die Polydispersität (M_w/M_n) berechnet sich aus dem Verhältnis des Gewichtsmittels (M_w) zum Zahlenmittel (M_n).

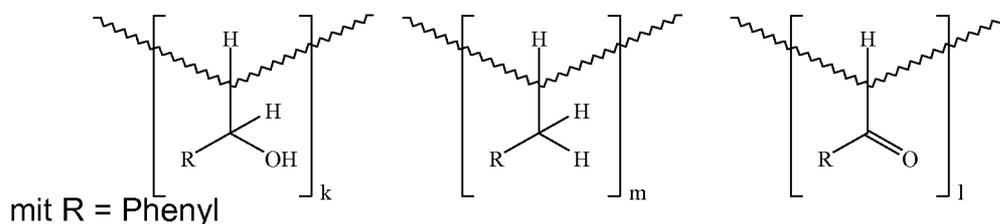
Bestimmung des Schmelzbereiches

Die Bestimmung des Schmelzpunktes/Schmelzbereiches der erfindungswesentlichen Komponente A) erfolgt mit einem Kapillarschmelzpunkt-Messgerät (Büchi B-545) in Anlehnung an die DIN 53181.

Berechnung der Copolymer-Verteilung

Zur Berechnung der Werte für k, l und m der erfindungswesentlichen Komponente A) wird wie folgt verfahren.

Berechnungsbeispiel (zur Veranschaulichung werden ganze Zahlen verwendet):



Annahmen:

Das Molekulargewicht (M_n) sei 1000 g/mol, die OH-Zahl sei 300 mg KOH/g, die Carbonylzahl sei 10 mg KOH/g.

Aus einer OH-Zahl von 300 mg KOH/g resultieren $(300/56110 \cdot 1000)$ 5,35 OH-Gruppen pro 1000 g/mol. Dies bedeutet, dass $k = 5,35$ beträgt.

Aus einer C=O-Zahl von 10 mg KOH/g resultieren $(10/56110 \cdot 1000)$ 0,18 C=O-Gruppen pro 1000 g/mol. Dies bedeutet, dass $l = 0,18$ beträgt.

Berechnung von m : $(1000 \text{ g/mol} - (5,35 \text{ mol} \cdot 134 \text{ g/mol}) - (0,18 \text{ mol} \cdot 132 \text{ g/mol}))/118$
 $\text{g/mol} = 259 / 118 = 2,2$

Die Summe aus $k + m + l$ ist somit $5,35 + 2,2 + 0,18 = 7,73$

Analytische Methoden der erfindungsgemäßen

Beschichtungsstoffzusammensetzungen

Bestimmung der Vergilbungs-, Licht- und Hitzebeständigkeit

Zur Bestimmung der Vergilbungs-, Licht- und Hitzebeständigkeit wurden die Beschichtungsstoffzusammensetzungen aufgetragen, vom Lösemittel befreit und einem Xenon 1200-Test unterzogen bzw. sie wurden 24 h bei 100°C gelagert. Die CIE-Lab-Farbdifferenzen vor und nach Belastung zwischen den Vergleichsfilmen ohne die erfindungswesentliche Komponente A) und dem Film mit der erfindungswesentlichen Komponente A) wurden nach DIN 6174/DIN 5033 mit dem Messgerät x-rite 8200 Spektralfotometer (Messparameter: ohne Glanz/ Blende 12,7mm /Lichtart D65/10°) ermittelt.

Bestimmung der Lösungsviskosität des Beschichtungsstoffs

Die Bestimmung der Lösungsviskosität des Beschichtungsstoffs erfolgt nach der DIN 53211, 4 mm Auslaufbecher.

Bestimmung der Substratbenetzung und des Verlaufs

Die Bestimmung der Substratbenetzung und des Verlaufs der Beschichtungsstoffzusammensetzungen erfolgt visuell. Eine gute Benetzung ist erreicht, wenn die applizierte Beschichtungsstoffzusammensetzung einen geschlossenen Film ohne Fehlstellen wie z. B. Krater ergibt. Ein guter Verlauf ist erreicht, wenn der applizierte,

geschlossene Film eine geringe Eigenstruktur (z. B. Orangenhaut, zu tiefes Eindringen in das Substrat bei z. B. Papier, o. ä.) aufweist.

Bestimmung der Haftung

Die Haftung der Beschichtungen wurde mittels Gitterschnittprüfung vor und nach Belastung untersucht (DIN EN ISO 2409).

Belastungstests / Wasserfestigkeit

Tropentest: Lagerung der applizierten Filme bei 40 °C und 95%iger Luftfeuchtigkeit

Wasserlagerung: DIN EN ISO 2812-2 (Lagerung der Probetafeln bei 40 °C in VE-Wasser)

Bestimmung des Glanzgrades / Glanzschleier

Die Bestimmung erfolgte nach DIN EN ISO 2813.

Antrocknungsgeschwindigkeit

Die Beschichtungsstoffe werden auf die zu untersuchenden Substrate appliziert. Nach 5 min, 1 h und 24 h wird der Fingernageltest (s. Kratzfestigkeit) durchgeführt.

Kratzfestigkeit (Fingernageltest)

Der Zeigefinger wird über die Beschichtung gezogen und der Grad der Beschädigung der Beschichtung wird visuell beurteilt.

Bestimmung des Gehaltes nicht flüchtiger Anteile (nfA)

Der Gehalt nicht flüchtiger Anteile wird als Mittelwert aus einer Doppelbestimmung angegeben. In ein gereinigtes Aluminium-Schälchen (Taramasse m_1) werden auf einer Analysenwaage ca. 2 g der Probe (Beschichtungsstoff) eingewogen (Masse m_2 der Substanz). Anschließend gibt man das Aluminium-Schälchen über 2 h bei 150 °C in einen Umluft-Wärmeschrank. Das Schälchen wird auf Raumtemperatur abgekühlt und

auf 0,1 mg genau zurückgewogen (m_3). Der nicht flüchtige Anteil (nfA) wird nach folgender Gleichung errechnet:

$$nfA = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \cdot 100 \text{ [Masse-\%]}$$

Bestimmung des Gehaltes an freiem Formaldehyd

Der Formaldehydgehalt wird nach der Lutidin-Methode mittels HPLC ermittelt (Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB K 84.00 7(EG): „Nachweis und quantitative Bestimmung des freien Formaldehyds“). Hierzu werden die festen Bestandteile des Lackes durch Zentrifugieren zunächst abgetrennt.

Gerät: HPLC-System mit zwei isokratischen Pumpen, thermostatisiertem Reaktor, variablem UV/VIS-Detektor und Auswerteeinheit, z. B. Hewlett-Packard HP 1100 mit PC-gestützter Auswertesoftware ChemStation.

Stationäre Phase C18-reversed-phase, 5 μm , 250 x 4,0 mm

Mobile Phase Milli-Q-Wasser

Injektionsvolumen 20 μl

Nachsäulenderivatisierung Acetylaceton-Lösung

Fluss 1,0 ml/min

Detektion UV-Detektion bei 420 nm

Probenvorbereitung 250 mg in 3 ml THF lösen und mit Wasser auf 25 ml auffüllen

Kalibrierlösung 100 mg Formaldehyd-Lösung/100 ml Wasser

1:1000 Verdünnung in Wasser

Auswertung gegen externen Standard

Beispiele:

Nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

Das Dokument, das den Stand der Technik am besten beschreibt, ist DE 33 34 631 A1.

Das hier verwendete Acetophenon/Formaldehydharz wurde gemäß Beispiel 2 der DE 892 974 erhalten.

Beispiel A: Nachstellung des Beispiels 2 der DE 892 974

Zu 1200 g Acetophenon werden nach Zusatz von 240 g 50%iger Kalilauge und 400 g Methanol 1000 g 30%iger Formaldehydlösung im Laufe von 2 h unter starkem Rühren gegeben. Dabei erhöht sich die Temperatur auf 90 °C. Diese Temperatur wird 10 h gehalten. Es wird mit Schwefelsäure angesäuert und das entstandene Kondensationsprodukt mit heißem Wasser gewaschen, geschmolzen und im Vakuum entwässert.

Es werden 1260 g eines gelben Harzes erhalten. Das Harz ist klar und spröde und besitzt einen Schmelzpunkt von 67 °C. Die Farbzahl nach Gardner beträgt 3,8 (50%ig in Ethylacetat). Es ist z. B. in Acetaten wie z. B. Butyl- und Ethylacetat, in Aromaten wie Toluol und Xylol löslich. Es ist unlöslich in Ethanol. Der Formaldehydgehalt liegt bei 255 ppm.

Beispiel B: Nachstellung des Beispiels 3 der DE 33 34 631 A1

Dem Beispiel 3 der DE 33 34 631 A1 entsprechend wurde das aus Beispiel A erhaltene Harz bei 300 bar und 180 °C kontinuierlich in einem Rieselbettreaktor hydriert. Der Reaktor war mit 100 mL Harshaw-Ni-5124-Kontakt (zu beziehen über Engelhard Corp.) gefüllt. Stündlich wurden 50 mL einer 30%igen Lösung des Harzes in i-Butanol zugefahren, wobei der Druck im Reaktor durch Nachführen des verbrauchten Wasserstoffs konstant bei 300 bar gehalten wurde.

Erfindungsgemäße Beispiele**Erfindungsgemäßes Beispiel I)****Herstellung eines Grundharzes für die weitere Hydrierung auf Basis von Acetophenon und Formaldehyd**

1200 g Acetophenon, 220 g Methanol, 0,3 g Benzyltributylammoniumchlorid und 360 g einer 30%igen, wässrigen Formaldehydlösung werden vorgelegt und unter Rühren homogenisiert. Sodann erfolgt unter Rühren die Zugabe von 32 g einer 25%igen,

wässrigen Natronlaugelösung. Bei 80 bis 85 °C erfolgt dann unter Rühren die Zugabe von 655 g einer 30%igen, wässrigen Formaldehydlösung über 90 min. Der Rührer wird nach 5 h Rühren bei Rückflusstemperatur abgestellt und die wässrige Phase von der Harzphase separiert. Das Rohprodukt wird mit essigsauerm Wasser gewaschen, bis eine Schmelzprobe des Harzes klar erscheint. Dann wird das Harz durch Destillation getrocknet.

Es werden 1270 g eines leicht gelblichen Harzes erhalten. Das Harz ist klar und spröde und besitzt einen Schmelzpunkt von 72 °C. Die Farbzahl nach Gardner beträgt 0,8 (50%ig in Ethylacetat). Es ist z. B. in Acetaten wie z. B. Butyl- und Ethylacetat, in Aromaten wie Toluol und Xylol löslich. Es ist unlöslich in Ethanol. Der Formaldehydgehalt liegt bei 35 ppm.

Hydrierung des Harzes auf Basis von Acetophenon und Formaldehyd aus Beispiel I)

Erfindungsgemäßes Beispiel 1:

300 g des Harzes aus Beispiel I) werden unter Erwärmen in 700 g i-Butanol gelöst. Sodann erfolgt die Hydrierung bei 260 bar und 120 °C in einem Autoklaven (Fa. Parr) mit Katalysatorkorb, der mit 100 mL eines Raney-Typ Nickelkatalysators gefüllt ist. Nach 8 h wird die Reaktionsmischung über ein Filter aus dem Reaktor abgelassen.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2:

300 g des Harzes aus Beispiel I) werden in 700 g Tetrahydrofuran (Wassergehalt ca. 7 %) gelöst. Sodann erfolgt die Hydrierung bei 260 bar und 120 °C in einem Autoklaven (Fa. Parr) mit Katalysatorkorb, der mit 100 mL eines handelsüblichen Ru-Katalysators (3 % Ru auf Aluminiumoxid) gefüllt ist. Nach 20 h wird die Reaktionsmischung über ein Filter aus dem Reaktor abgelassen.

Erfindungsgemäßes Beispiel 3:

Das Harz aus Beispiel I) wurde unter Erwärmen 30%ig in i-Butanol gelöst. Die Hydrierung erfolgt in einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor, der mit 400 mL eines handelsüblichen, silikageträgerten Kupfer-Chrom-Kontaktes gefüllt ist. Bei 300 bar und 130 °C werden stündlich 500 mL der Reaktionsmischung von oben nach unten durch den Reaktor gefahren (Rieselfahrweise). Der Druck wird durch Nachführen von Wasserstoff konstant gehalten.

Erfindungsgemäßes Beispiel 4:

Das Harz aus Beispiel I) wurde unter Erwärmen 30%ig in i-Butanol gelöst. Die Hydrierung erfolgt in einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor, der mit 400 mL eines handelsüblichen, Raney-Typ Nickelkatalysators gefüllt ist. Bei 300 bar und 130 °C werden stündlich 400 mL der Reaktionsmischung von oben nach unten durch den Reaktor gefahren (Rieselfahrweise). Der Druck wird durch Nachführen von Wasserstoff konstant gehalten.

Die Harzlösungen aus den Beispielen 1 bis 4 und dem Vergleichsbeispiel B werden im Vakuum vom Lösemittel befreit. Die Eigenschaften der resultierenden Harze sind in Tabelle 1. aufgeführt.

Tabelle 1.: Eigenschaften der hydrierten Harze nach den Beispielen 1 bis 4

	Vgl.-Bsp. B	Harz 1	Harz 2	Harz 3	Harz 4
Gehalt an freiem Formaldehyd [ppm]	6,0	1,2	1,1	< 1	1,3
Carbonylzahl [mg KOH/g]	24,3	14,9	5,8	2,5	5,2
Hydroxylzahl [mg KOH/g]	210	295	315	335	317
Schmelzpunkt [°C]	92	109	114	124	118
Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat)	2,2	0,4	0,2	0,1	0,1
Farbzahl nach Gardner	3,1	0,6	0,3	0,2	0,2

	Vgl.-Bsp. B	Harz 1	Harz 2	Harz 3	Harz 4
(nach thermischer Belastung über 24 h bei 150 °C; 50 % in Ethylacetat)					
Viskosität (40%ig in Phenoxyethanol)	6.800	6.600	7.300	8.600	7.900
Mn (GPC gegen PS)	910	980	1000	1070	1040
Mw (GPC gegen PS)	1570	1490	1430	1550	1530
Polydispersität	1,73	1,52	1,43	1,45	1,47
k	3,4	5,2	5,6	6,4	5,9
l	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1
m	3,4	2,2	1,2	1,8	2,0
k + l + m	7,2	7,6	7,7	8,2	8,0

Alle Harze sind in üblichen Lacklösemitteln löslich. Im Gegensatz zu dem Grundharz aus Beispiel I) sind die Harze nunmehr löslich in polaren Lösemitteln wie Alkoholen. Beispielsweise sind die Harze löslich in Dichlormethan, Ethylacetat, Butylacetat, Isopropanol, Aceton und Diethylether.

Die Harze der Beispiele 1 – 4 sind in Ethanol in jedem Verhältnis löslich. Im Gegensatz dazu, ist das Harz aus dem Vergleichsbeispiel B) nicht einwandfrei löslich in Ethanol bei Konzentrationen unter 10 % Feststoff.

Die erfindungswesentlichen Harze 1 bis 4 besitzen im Vergleich zu dem nichterfindungsgemäßen Harz nach Beispiel B einen geringeren Gehalt an freiem Formaldehyd. Entsprechend der geringeren Carbonylzahl sind die Farbzahl und die Farbzahl nach thermischer Belastung geringer. Obwohl diese Harze um bis zu 35 % höhere Schmelzpunkte besitzen als das nichterfindungsgemäße Harz nach Beispiel B, ist die Viskosität in vergleichbarer Größenordnung zu dem Harz nach Beispiel B. Dies kann gegebenenfalls mit der höheren Polydispersität des nichterfindungsgemäßen Harzes erklärt werden.

Anwendungsbeispiel 1: Kunststofflack

Die in der nachfolgenden Tabelle dargestellten Komponenten wurden zu einem Kunststofflack verarbeitet. Dazu wurden die Harze (nach Vgl.-Beispiel B, Beispiel 2 und 3), das Degalan und das SER-AD in dem Lösemittelgemisch unter Rühren gelöst. Nach Zugabe des Pigments wurden durch Dispergierung Lacke hergestellt, die durch Zugabe des Lösemittelgemisches Methylisobutylketon/ n-Butanol / Isopropanol (2:1:1) auf eine Viskosität bei 23°C von 18 s im DIN 4 mm-Becher eingestellt wurden.

Komponente	Nullprobe V1	Vergleichs- Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
DEGALAN® MB 319	362	362	362	362
BAYERTITAN® R-FD 1	271	271	271	271
SER-AD- FX 100	5	5	5	5
Ethanol	140	181	181	181
Methylisobutylketon	250	319	319	319
n-Butanol	125	160	160	160
Isopropanol	125	160	160	160
Harz nach Vgl.-Beispiel B		181		
Harz nach Beispiel 2			181	
Harz nach Beispiel 3				181

Beispiele für Bezugsquellen:

DEGALAN® MB 319	Evonik Degussa GmbH
BAYERTITAN® R-FD 1	Bayer AG
SER-AD- FX 100	Sasol Servo BV

Testmethode	Nullprobe V1	Vergleichs- Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
Gehalt an freiem Formaldehyd [ppm]	<10	<10	<10	<10

Testmethode	Nullprobe V1	Vergleichs- Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
Gehalt nicht flüchtiger Anteile [%]	42,2	44,1	45,6	46,0
Lösungsviskosität [s, DIN 4 mm-Becher]	16	17	17	18

Substratbenetzung/Verlauf

Die Lacke wurden auf Polystyrolsubstrate mit einer Schichtdicke von ca. 30 µm appliziert. Der Verlauf der Nullprobe ist unbefriedigend. Man erkennt eine ausgeprägte Eigenstruktur (Orangenhaut). Teilweise sind Nadelstiche zu erkennen. Die Verwendung des Vergleichsharzes B in der Formulierung V2 führt zu besseren Ergebnissen. Den besten Verlauf und die beste Benetzung erreichen die Lacke nach den erfindungsgemäßen Beispielen A1 und A2

Antrocknungsgeschwindigkeit

Zur Beurteilung der Antrocknungsgeschwindigkeit wurden die Lacke auf Polystyrolsubstrate mit einer Schichtdicke von ca. 30 µm appliziert. Nach 5 min, 1 h und 24 h wurde der Fingernageltest durchgeführt und der Film auf Verletzungen überprüft.

Zeit	Nullprobe V1	Vergleichs- Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
5 min	5	4	2	2
1 h	4	3	1-2	1-2
24 h	3	1-2	1	1

1 sehr gut, 6 ungenügend

Ohne den Zusatz eines hydrierten Keton-Aldehydharzes ist die Antrocknungsgeschwindigkeit schlecht (V1). Die Verwendung des Vergleichsharzes B in der Formulierung V2 führt zu besseren Ergebnissen; jedoch wird eine gute Haftung erst nach 24 h erreicht, was ggf. auf den geringen Schmelzpunkt des Harzes aus V2

zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu besitzen die Lacke nach den erfindungsgemäßen Beispielen A1 und A2 bereits nach 5 min sehr gute Werte. Damit ist gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Harze die Antrocknungsgeschwindigkeit verbessern.

Bestimmung der Haftung

Zur Beurteilung der Haftung wurden die Lacke auf Polystyrolsubstrate mit einer Schichtdicke von ca. 30 µm appliziert. Nach 24 h wurden die Panels bei Normklima, Tropenklima und unter Wasser über 24 h gelagert, dann der Gitterschnitt durchgeführt und die Haftung überprüft.

Belastungsart	Nullprobe V1	Vergleichs-Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
Normklima	5	1	0	0-1
Tropenklima	5	1-2	0	0-1
Wasserlagerung	5	2	0-1	1

0 sehr gut, 5 ungenügend

Insgesamt ist festzuhalten, dass ohne den Zusatz eines hydrierten Keton-Aldehydharzes die Haftung stets schlecht ist (V1). Die Verwendung des Vergleichsharzes B in der Formulierung V2 führt zu besseren Ergebnissen. Die besten Resultate werden durch die Lacke mit den Harzen aus den erfindungsgemäßen Beispielen A1 und A2 erhalten. Damit ist gezeigt, dass die erfindungswesentlichen Harze die Haftung auch unter kritischen Bedingungen sowie die Wasserfestigkeit verbessern.

Bestimmung der Vergilbungs-, Licht- und Hitzebeständigkeit

Zur Bestimmung der Vergilbungs-, Licht- und Hitzebeständigkeit wurden die Lacke auf Polystyrolsubstrate mit einer Schichtdicke von ca. 30 µm appliziert. Nach 24 h wurden

die Panels für 24 h einem Xenon 1200-Test unterzogen. Für die Bestimmung der Hitzebeständigkeit wurden die Proben 24 h bei 100°C gelagert.

Die CIE-Lab-Farbdifferenzen vor und nach Belastung zwischen den Vergleichsfilmen ohne die erfindungswesentliche Komponente A) und dem Film mit der erfindungswesentlichen Komponente A) wurden nach DIN 6174/DIN 5033 mit dem Messgerät x-rite 8200 Spektralfotometer (Messparameter: ohne Glanz/ Blende 12,7mm /Lichtart D65/10°) ermittelt.

	Nullprobe V1	Vergleichs- Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
ΔE nach 24 h Xenon 1200-Test	0,1	1,2	0,4	0,3
ΔE nach thermischer Belastung	0,2	1,5	0,3	0,4

Die Verwendung des Vergleichsharzes B in Formulierung V2 führt zu starken Farbtonabweichungen, ggf. aufgrund der hohen Carbonyl-Zahl. Im Gegensatz dazu besitzen die Lacke nach den erfindungsgemäßen Beispielen A1 und A2 eine sehr gute Stabilität.

Bestimmung des Glanzgrades / Glanzschleier

Zur Bestimmung des Glanzes und des Glanzschleiers (Haze) wurden die Lacke auf Polystyrolsubstrate mit einer Schichtdicke von ca. 30 μm appliziert. Nach Lagerung bei Normalklima über 24 h erfolgte die Messung.

	Nullprobe V1	Vergleichs- Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
20°	72	83	93	92
60°	87	92	96	97
Haze	34	29	8	13

Ohne den Zusatz eines hydrierten Keton-Aldehydharzes (V1) ist der Glanz relativ gering und der Haze hoch. Dies ist ggf. auf eine schlechte Pigmentbenetzung/-stabilisierung durch das Fehlen eines Hartharzes zurückzuführen. Die Verwendung des Vergleichsharzes B in der Formulierung V2 führt zu besseren Ergebnissen. Allerdings ist der Haze hier ebenfalls hoch. Die besten Resultate werden durch die erfindungsgemäßen Lacke der Beispiele A1 und A2 erhalten. Damit ist gezeigt, dass die erfindungswesentlichen Harze Glanz und Glanzschleier verbessern.

Anwendungsbeispiel 2: Holzlack

Die in der nachfolgenden Tabelle dargestellten Komponenten wurden zu einem Holzlack verarbeitet. Dazu wurden die Harze (nach Vgl.-Beispiel B, Beispiel 2 und 3) und die weiteren Komponenten in dem Lösemittelgemisch unter Rühren gelöst.

Komponente	Nullprobe V3	Vergleichs-Beispiel V4	Beispiel A3	Beispiel A4
Nitrocellulose, Normtyp 27 E 65 % in n-butanol	240	100	100	100
VESTINOL [®] 9	50	50	50	50
RESAMIN [®] HF 480	60	60	60	60
EDENOL [®] D 81	40	40	40	40
Butylacetat	170	170	170	170
Ethylacetat	200	200	200	200
Xylol	80	80	80	80
n-Butanol	90	90	90	90
Methoxypropanol	50	50	50	50
Butylglykol	20	20	20	20
Harz nach Vgl.-Beispiel B		140		
Harz nach Beispiel 2			140	

Komponente	Nullprobe V3	Vergleichs- Beispiel V4	Beispiel A3	Beispiel A4
Harz nach Beispiel 3				140

Beispiele für Bezugsquellen:

VESTINOL [®]	Evonik Degussa GmbH
RESAMIN [®]	Cytec
EDENOL [®]	Henkel

Testmethode	Nullprobe V3	Vergleichs- Beispiel V4	Beispiel A3	Beispiel A4
Gehalt an freiem Formaldehyd [ppm]	<10	<10	<10	<10
Gehalt nicht flüchtiger Anteile [%]	23,4	29,8	30,1	30,3

Substratbenetzung/Verlauf

Die Lacke wurden auf Kiefernholz mit einer Schichtdicke von ca. 50 µm appliziert. Bei dem Lack der Nullprobe V3 drang der Lack stark in das Substrat ein (kein Standvermögen). Den besten Decklackstand und die beste Benetzung erreichen die Lacke bei Zusatz eines hydrierten Keton-Aldehydharzes

Bestimmung des Glanzgrades / Glanzschleier

Zur Bestimmung des Glanzes wurden die Lacke auf Kiefernholz mit einer Schichtdicke von ca. 50 µm appliziert. Nach Lagerung bei Normalklima über 24 h erfolgte die Messung.

	Nullprobe V3	Vergleichs- Beispiel V4	Beispiel A3	Beispiel A4
20°	15	48	65	61
60°	35	65	78	81

Ohne den Zusatz eines hydrierten Keton-Aldehydharzes (V3) ist der Glanz relativ gering. Die Verwendung des Vergleichsharzes B in der Formulierung V4 führt zu besseren Ergebnissen. Die besten Resultate werden durch die erfindungsgemäßen Lacke der Beispiele A3 und A4 erhalten. Damit ist gezeigt, dass die erfindungswesentlichen Harze den Glanz verbessern.

Anwendungsbeispiel 3: UV härtender Lack

Die in der Tabelle genannten Komponenten werden unter Rühren zu einem UV-Lack verarbeitet.

Komponente	Nullprobe V5	Vergleichs- Beispiel V6	Beispiel A5	Beispiel A6
ACTILANE [®] 170 (Nuplex)	38,0	26,5	26,5	26,5
Addukt aus 2 mol Hydroxyethylacrylat und 1 mol TMDI	12,0	12,0	12,0	12,0
TPGDA	20,5	7,4	7,4	7,4
TEGO [®] Rad 2300	0,5	0,4	0,4	0,4
Benzophenon (40%ig in TPGDA)	10,0	10,0	10,0	10,0
EBECRYL [®] P 115 (Cytec)	4,0	4,0	4,0	4,0
Harz nach Vgl.-Beispiel B (35%ig in TPGDA)		24,6		
Harz nach Beispiel 2 (35%ig in TPGDA)			24,6	
Harz nach Beispiel 3 (35%ig in TPGDA)				24,6

Bestimmung der Haftung

Der jeweilige Lack wurde auf Polyesterplatten mit einem 50 µm Rakel appliziert. Dann wurde die Haftung der Lacke mittels Gitterschnitt überprüft.

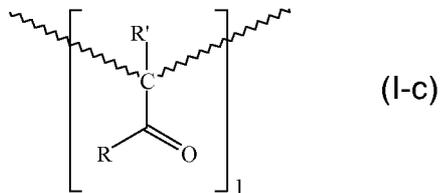
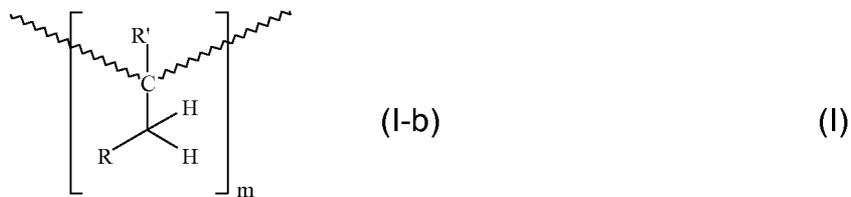
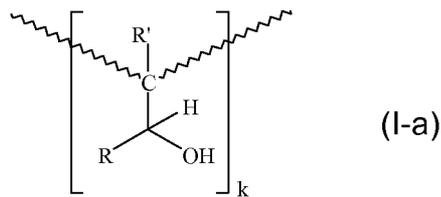
Nullprobe V5	Vergleichs-Beispiel V6	Beispiel A5	Beispiel A6
3-4	2-3	1	1

0 sehr gut, 5 ungenügend

Ohne den Zusatz eines hydrierten Keton-Aldehydharzes ist die Haftung nicht optimal (V5). Die Verwendung des Vergleichsharzes B in der Formulierung V6 führt zu besseren Ergebnissen. Die besten Resultate werden durch die Lacke mit den Harzen aus den erfindungsgemäßen Beispielen A5 und A6 erhalten. Damit ist gezeigt, dass die erfindungswesentlichen Harze die Haftung auch in UV-Lacken verbessern.

Patentansprüche:

1. Beschichtungstoffzusammensetzungen mit einem Gehalt an freiem Formaldehyd unter 100 ppm,
im Wesentlichen enthaltend
- A) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes auf Basis von Formaldehyd, mit einem Gehalt an freiem Formaldehyd von weniger als 3 ppm, das im Wesentlichen die Strukturelemente gemäß Formel I enthält



mit

R = aromatisch mit 6 - 14 Kohlenstoffatomen, (cyclo-)aliphatisch mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen,

R' = H, CH₂OH,

k = 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 12,

m = 0 bis 13, bevorzugt 0 bis 9,

l = 0 bis 2,

wobei die Summe aus $k + l + m$ zwischen 5 und 15 und $k > m$ ist, bevorzugt zwischen 5 und 12 liegt, die drei Strukturelemente alternierend oder statistisch verteilt sein können und wobei die Strukturelemente über CH_2 -Gruppen linear und/oder über CH -Gruppen verzweigend verknüpft sind,

und

B) 20 bis 90 Gew.-% mindestens eines Bindemittels,

und

C) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Farbmittels und/oder Füllstoffs

und

D) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines Zusatzstoffes,

wobei die Summe der Gewichtsangaben von Komponente A) bis D) 100 Gew.-% beträgt.

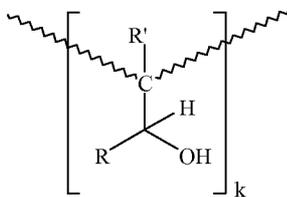
2. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

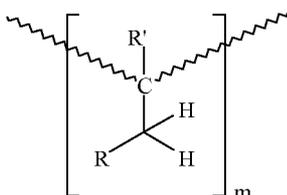
dass die

carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A),

die im Wesentlichen die Strukturelemente gemäß Formel I enthalten

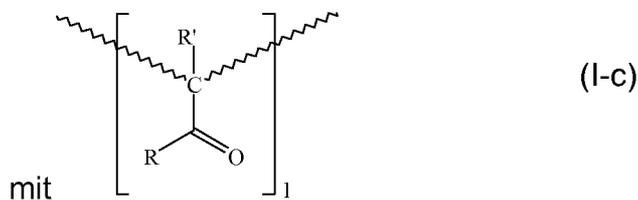


(I-a)



(I-b)

(I)



R = aromatisch mit 6 - 14 Kohlenstoffatomen, (cyclo-)aliphatisch mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen,

R' = H, CH₂OH,

k = 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 12,

m = 0 bis 13, bevorzugt 0 bis 9,

l = 0 bis 2,

wobei die Summe aus k + l + m zwischen 5 und 15 und k > m ist, bevorzugt zwischen 5 und 12 liegt, die drei Strukturelemente alternierend oder statistisch verteilt sein können und wobei die Strukturelemente über CH₂-Gruppen linear und/oder über CH-Gruppen verzweigend verknüpft sind, erhalten werden durch

- I. die Herstellung der Grundharze durch Kondensation von mindestens einem Keton mit mindestens einem Aldehyd in Gegenwart mindestens eines basischen Katalysators und gegebenenfalls mindestens eines Phasentransferkatalysators, lösemittelfrei oder unter Verwendung eines wassermischbaren organischen Lösemittels,

und anschließender

- II. kontinuierlicher, halb- oder diskontinuierlicher Hydrierung der Carbonylgruppen der Keton-Aldehydharze (A) in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten Lösemittels mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators bei Drücken zwischen 50 und 350 bar, bevorzugt zwischen 100 und 300 bar, besonders bevorzugt zwischen 150 und 300 bar und Temperaturen zwischen 40 und 140 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C.

3. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei die carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze dadurch gekennzeichnet sind, dass
- der Gehalt an freiem Formaldehyd unter 3 ppm, bevorzugt unter 2,5 ppm, besonders bevorzugt unter 2,0 ppm liegt,
 - die Carbonylzahl zwischen 0 und 100 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 0 und 50 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 0 und 25 mg KOH/g liegt,
 - die Hydroxylzahl zwischen 50 und 450 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 150 und 400 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 200 und 375 mg KOH/g liegt,
 - die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) unter 1,5, bevorzugt unter 1,0, besonders bevorzugt unter 0,75 liegt,
 - die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) nach thermischer Belastung des Harzes (24 h, 150 °C) unter 2,0, bevorzugt unter 1,5, besonders bevorzugt unter 1,0 liegt,
 - die Polydispersität (Mw/Mn) der Harze zwischen 1,35 und 1,6, besonders bevorzugt zwischen 1,4 und 1,58 liegt,
 - die Lösungsviskosität, 40%ig in Phenoxyethanol, zwischen 5000 und 12000 mPa·s, besonders bevorzugt zwischen 6000 und 10000 mPa·s liegt,
 - der Schmelzpunkt/-bereich zwischen 50 und 150 °C, bevorzugt zwischen 75 und 140 °C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 130 °C liegt,
 - der Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen nach Temperung über 24 h bei 150 °C über 97,0 %, bevorzugt über 97,5 % liegt.
4. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) α -Methylketone, die in α' -Position zur Carbonylgruppe keine Reaktionsmöglichkeit besitzen oder in α' -Position nur eine geringe Reaktivität aufweisen, verwendet werden.

5. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangsbindungen zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) Acetophenon, Derivate des Acetophenons wie z. B. Hydroxyacetophenon, alkylsubstituierte Acetophenonderivate mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen am Phenylring, Methoxyacetophenon, 3,3-Dimethylbutanon, Methylisobutylketon, oder Propiophenon, allein oder in Mischungen, verwendet werden, in Mengen von 70 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Ketonkomponente.
6. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangsbindungen zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) bis zu 30 mol-%, bevorzugt bis zu 15 mol-% bezogen auf die Ketonkomponente, C-H-acide Ketone ausgewählt aus Aceton, Methyläthylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon, Cyclooctanon, Cyclohexanon, alle alkylsubstituierten Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, allein oder in Mischungen, verwendet werden.
7. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangsbindungen zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) bis zu 30 mol-%, bevorzugt bis zu 15 mol-% bezogen auf die Ketonkomponente, C-H-acide Ketone verwendet werden, ausgewählt aus Cyclohexanon, Methyläthylketon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon und/oder 3,3,5-Trimethylcyclohexanon.

8. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangsverbindung zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) Formaldehyd und/oder Formaldehyd-spendende Verbindungen eingesetzt werden.
9. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangsverbindung zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) Formaldehyd und/oder para-Formaldehyd und/oder Trioxan eingesetzt werden.
10. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) zusätzlich zu Formaldehyd Aldehyde ausgewählt aus Acetaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd, Dodecanal, allein oder in Mischungen in Anteilen bis zu 75 mol-%, bevorzugt bis zu 50 mol-%, besonders bevorzugt bis zu 25 mol-% bezogen auf die Aldehydkomponente, eingesetzt werden.
11. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) Acetophenon, 3,3-Dimethylbutanon und/oder Methylisobutylketon und gegebenenfalls CH-acide Ketone ausgewählt aus Cyclohexanon, Methylethylketon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon und 3,3,5-

Trimethylcyclohexanon, allein oder in Mischungen, und Formaldehyd eingesetzt werden.

12. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis zwischen der Keton und der Aldehydkomponente zwischen 1 : 0,25 bis 1 zu 15, bevorzugt zwischen 1 : 0,9 bis 1 : 5 und besonders bevorzugt zwischen 1 : 0,95 bis 1 : 4 liegt.

13. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Bindemittel B), aus der Gruppe der Polyurethane, Polyacrylate, Polyether, gesättigte und/oder ungesättigte Polyester und Copolyester, Alkydharze, Polyamide, Casein, Polyharnstoffe, Derivate der Cellulose, Polyvinylalkohole und Derivate, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrolidone, (Cyclo)Kautschuke, Naturharze, Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze, Maleinatharze, Phenolharze, Phenol-Aldehydharze, Harnstoff-Aldehydharze, Keton-Aldehydharze, Ketonharze, Aminoplaste, Polyolefine, acrylierte Polyester, acrylierte Polyether, acrylierte Epoxidharze, Urethanacrylate, Epoxidharze, Resole, Kolophoniumharze, Resinate, Kieselsäureester und Alkalisilikate, Silikonharze, fluorhaltigen Polymere, Chlorkautschuke, chlorierten Polyester, PVDF, allein oder in Mischungen, enthalten sind.

14. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel B) Polyurethane, Polyacrylate, Polyether, gesättigte und/oder ungesättigte Polyester und Copolyester, Alkydharze, Polyharnstoffe, Derivate der

Cellulose wie Cellulosenitrat, Celluloseether und/oder Celluloseacetobutyrate, Polyvinylalkohole und Derivate, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, Naturharze, Kohlenwasserstoffharze wie Cumaron-, Inden-, Cyclopentadienharze, Terpenharze, Maleinatharze, Phenolharze, Phenol-Aldehydharze, Harnstoff-Aldehydharze, Keton-Aldehydharze, Ketonharze, Aminoplaste wie Melamin-, Benzoguanaminharze, Resole, Kolophoniumharze, Resinate, allein oder in Mischungen, enthalten sind.

15. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C) anorganische Pigmente und Füllstoffe ausgewählt aus Miloriblauf, Titandioxid, Eisenoxiden, Metallpigmenten, Pigmentrußen, Carbonaten, Sulfaten, Silicaten, Pyrophyllit, Chlorit, Glimmer, Kaolin, Schiefermehl, Feldspalten, gefällten Ca-, Al-, Ca/AL-, Na/Al-Silicaten, Kieselsäuren, Kieselgur, gefällten und/oder pyrogenen Kieselsäuren, Glasmehl, Oxiden, allein oder in Mischungen, enthalten sind.
16. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente C) organische Pigmente wie z. B. Isoindolin-, Azo-, Chinacridon-, Perylen, Dioxazin, Phthalocyanin-Pigmente, allein oder in Mischungen, enthalten sind.
17. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente D) Inhibitoren, organische Lösemittel, Wasser, grenzflächenaktive Substanzen, Sauerstoff- und/oder Radikalfänger, Katalysatoren, Lichtschutzmittel, Farbaufheller, Photosensibilisatoren und -

initiatoren, Additive zur Beeinflussung rheologischer Eigenschaften, Verlaufmittel, Hautverhinderungsmittel, Entschäumer, Entlüfter, Antistatika, Gleitmittel, Netz- und Dispergiermittel, Vernetzer, Konservierungsmittel, Fungizide, Biozide, thermoplastische Additive, Weichmacher, Mattierungsmittel, Brandschutzmittel, interne Trennmittel, oder Treibmittel, allein oder in Mischungen, enthalten sind.

18. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Lösemittel der Komponente D) Alkohole, Acetate, Ketone, Ether, Glykolether, Aliphaten, Aromaten, allein oder in Mischungen, enthalten sind.
19. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) zusätzlich mit Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten umgesetzt wurde.
20. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Di- und/oder Polyisocyanate Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanat, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und -triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodecandi- und -triisocyanate,

Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2'- und 2,4'- und 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H₁₂MDI) allein oder in Mischungen, bevorzugt besteht das H₁₂MDI aus mindestens 80 Gew.-% des 4,4'-H₁₂MDI, bevorzugt aus 85 – 95 Gew.-%, 2,5(2,6)-Bis(isocyanato-methyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3-H₆-XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4-H₆-XDI), allein oder in Mischungen, zur Herstellung der Komponente A) eingesetzt werden.

21. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass Polyisocyanate, hergestellt durch Dimerisierung, Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung einfacher Diisocyanate, allein oder in Mischungen, zur Herstellung der Komponente A) eingesetzt werden.
22. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass Isocyanate auf Basis von IPDI, TMDI, H₁₂MDI und/oder HDI, allein oder in Mischungen, zur Herstellung der Komponente A) eingesetzt werden
23. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass Isocyanurate der Diisocyanate IPDI, HDI und/oder H₁₂MDI, allein oder in Mischungen, zur Herstellung der Komponente A) eingesetzt werden.
24. Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass Umsetzungsprodukte von IPDI, TMDI, HDI und/oder H₁₂MDI mit Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit, allein oder in Mischungen, zur Herstellung der Komponente A) eingesetzt werden.

25. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche durch intensives Mischen der Komponenten bei Temperaturen von 20 bis 80 °C.
26. Verwendung der Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche 1 – 25 für das Beschichten von Metallen, Kunststoffen, Papier, Papierlaminaten, Pappe, Karton, anorganische Stoffen wie z. B. Keramik, Stein, Beton, Gips, Glas, Textilien, Fasern, Gewebematerialien, Leder, synthetische Materialien, wie z. B. Kunstleder, Holz, Folien aus Kunststoffen, oder Verbundstoffen.
27. Verwendung der Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 25 als Bautenschutzfarben/-lacke, Straßenmarkierungsfarben, Automobillacke (OEM, Refinish), Coil-Coatings, Can-Coatings, Textilveredelung, Holzlacke, Kunststofflacke.
28. Verwendung der Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 25 für die Verklebung von Textilien, Leder, Papier, Kunststoffen, Metallen.
29. Gegenstände, beschichtet mit den Beschichtungsstoffzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 25.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/062499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D161/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/098813 A (DEGUSSA [DE]; GLOECKNER PATRICK [DE]; WENNING ANDREAS [DE]; LETTMANN C) 7 September 2007 (2007-09-07) cited in the application page 1, lines 4-7,27-32 page 3, line 22 - page 18, line 33; claims; examples	1-29
X	WO 2007/077057 A (DEGUSSA [DE]; GLOECKNER PATRICK [DE]; SCHMIDT FRIEDRICH GEORG [DE]; ST) 12 July 2007 (2007-07-12) page 1, lines 3-9 page 2, line 12 - page 7, line 19 page 12, line 11 - page 14, line 28; claims; examples IVa,Va,Xa,IXb,Xb	1-29
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

8 Dezember 2008

30/12/2008

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, Juan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/062499

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/105882 A (DEGUSSA [DE]; GLOECKNER PATRICK [DE]; WENNING ANDREAS [DE]; DENKINGER) 10 November 2005 (2005-11-10) page 1, lines 4-7 page 3, line 4 - page 9, line 29; claims; examples	1-29
X	WO 2005/075585 A (DEGUSSA [DE]; GLOECKNER PATRICK [DE]; MINDACH LUTZ [DE]; DENKINGER PET) 18 August 2005 (2005-08-18) page 3, line 3 - page 13, line 1; claims; examples	1-29
X,P	WO 2008/052831 A (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; WENNING ANDREAS [DE]; DENKINGER PETER [DE]) 8 May 2008 (2008-05-08) page 1, lines 3-5 page 4, line 8 - page 14, line 6; claims; examples	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/062499

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007098813 A	07-09-2007	CN 101029118 A	05-09-2007
		DE 102006009079 A1	30-08-2007
		EP 1989240 A1	12-11-2008
WO 2007077057 A	12-07-2007	CN 1995131 A	11-07-2007
		DE 102006000649 A1	05-07-2007
WO 2005105882 A	10-11-2005	BR PI0510358 A	06-11-2007
		CA 2564272 A1	10-11-2005
		CN 1961018 A	09-05-2007
		DE 102004020740 A1	24-11-2005
		EP 1740634 A1	10-01-2007
		JP 2007534819 T	29-11-2007
		KR 20070007374 A	15-01-2007
		US 2008027156 A1	31-01-2008
WO 2005075585 A	18-08-2005	BR PI0418495 A	19-06-2007
		CA 2555357 A1	18-08-2005
		CN 1875076 A	06-12-2006
		DE 102004005208 A1	11-08-2005
		EP 1711567 A1	18-10-2006
		JP 2007519816 T	19-07-2007
		KR 20060130643 A	19-12-2006
		US 2007123661 A1	31-05-2007
WO 2008052831 A	08-05-2008	CN 101173114 A	07-05-2008
		DE 102006051803 A1	08-05-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/062499

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09D161/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09D

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/098813 A (DEGUSSA [DE]; GLOECKNER PATRICK [DE]; WENNING ANDREAS [DE]; LETTMANN C) 7. September 2007 (2007-09-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 4-7,27-32 Seite 3, Zeile 22 - Seite 18, Zeile 33; Ansprüche; Beispiele	1-29
X	WO 2007/077057 A (DEGUSSA [DE]; GLOECKNER PATRICK [DE]; SCHMIDT FRIEDRICH GEORG [DE]; ST) 12. Juli 2007 (2007-07-12) Seite 1, Zeilen 3-9 Seite 2, Zeile 12 - Seite 7, Zeile 19 Seite 12, Zeile 11 - Seite 14, Zeile 28; Ansprüche; Beispiele IVa, Va, Xa, IXb, Xb	1-29
	-/--	

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

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. Dezember 2008	30/12/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Otegui Rebollo, Juan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/105882 A (DEGUSSA [DE]; GLOECKNER PATRICK [DE]; WENNING ANDREAS [DE]; DENKINGER) 10. November 2005 (2005-11-10) Seite 1, Zeilen 4-7 Seite 3, Zeile 4 - Seite 9, Zeile 29; Ansprüche; Beispiele -----	1-29
X	WO 2005/075585 A (DEGUSSA [DE]; GLOECKNER PATRICK [DE]; MINDACH LUTZ [DE]; DENKINGER PET) 18. August 2005 (2005-08-18) Seite 3, Zeile 3 - Seite 13, Zeile 1; Ansprüche; Beispiele -----	1-29
X,P	WO 2008/052831 A (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; WENNING ANDREAS [DE]; DENKINGER PETER [DE]) 8. Mai 2008 (2008-05-08) Seite 1, Zeilen 3-5 Seite 4, Zeile 8 - Seite 14, Zeile 6; Ansprüche; Beispiele -----	1-29

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/062499

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007098813	A	07-09-2007	CN 101029118	05-09-2007
			DE 102006009079	30-08-2007
			EP 1989240	12-11-2008
WO 2007077057	A	12-07-2007	CN 1995131	11-07-2007
			DE 102006000649	05-07-2007
WO 2005105882	A	10-11-2005	BR PI0510358	06-11-2007
			CA 2564272	10-11-2005
			CN 1961018	09-05-2007
			DE 102004020740	24-11-2005
			EP 1740634	10-01-2007
			JP 2007534819	29-11-2007
			KR 20070007374	15-01-2007
			US 2008027156	31-01-2008
WO 2005075585	A	18-08-2005	BR PI0418495	19-06-2007
			CA 2555357	18-08-2005
			CN 1875076	06-12-2006
			DE 102004005208	11-08-2005
			EP 1711567	18-10-2006
			JP 2007519816	19-07-2007
			KR 20060130643	19-12-2006
			US 2007123661	31-05-2007
WO 2008052831	A	08-05-2008	CN 101173114	07-05-2008
			DE 102006051803	08-05-2008