PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation [7]:		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
C08G 18/40, C09D 175/04	A1	WO 00/22020
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07163

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. September 1999 (27.09.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 46 971.3 12. Oktober 1998 (12.10.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D–48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: WILKE, Guido [DE/DE]; Strassburger Weg 69, D–48151 Münster (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D–40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: COATING AGENT, METHOD FOR PRODUCING SAID COATING AGENT AND USE OF THE SAME AS A COATING LACQUER OR A CLEAR LACQUER, ESPECIALLY FOR COATING PLASTICS

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG ALS DECKLACK ODER KLARLACK, INSBESONDERE ZUR BESCHICHTUNG VON KUNSTSTOFFEN

(57) Abstract

The invention relates to a coating agent, containing the following: a) one or more polyester resins (A); b) one or more polyacrylate resins (B), c) one or more di– and/or polyisocyanates (C) with free or blocked isocyanate groups, d) one or more light–stability agents (L1) based on a UV absorber, e) one or more light stability agents (L2) based on sterically hindered amines and f) one or more organic solvents (D), 1.) the polyester (A) having an OH value of 80 to 200 mg KOH/g and an acid value < 10 mg KOH/g, 2.) the polyacrylate resins (B) having an OH value of 80 to 200 mg KOH/g and an acid value < 20 mg KOH/g, 3.) the light–stability agent (L2 based on sterically hindered amines being functionalised by amino ether and 4.) the quantity of the light stability agent (L1) in the coating agent being at least 3 wt. % in relation to the coating agent.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Beschichtungsmittel, enthaltend: a) ein oder mehrere Polyesterharze (A); b) ein oder mehrere Polyacrylatharze (B); c) ein oder mehrere Di– und/oder Polyisocyanate (C) mit freien oder blockierten Isocyanatgruppen; d) ein oder mehrere Lichtschutzmittel (L1) auf Basis eines UV–Absorbers; e) ein oder mehrere Lichtschutzmittel (L2) auf der Basis sterisch gehinderter Amine und f) ein oder mehrere organische Lösemittel (D), wobei 1.) der Polyester (A) eine OH–Zahl von 80 bis 200 mg KOH/g und eine Säurezahl < 10 mg KOH/g aufweist; 2.) das Polyacrylatharz (B) eine OH–Zahl von 80 bis 200 mg KOH/g und eine Säurezahl < 20 mg KOH/g aufweist; 3.) das Lichtschutzmittel (L2) auf Basis sterisch gehinderter Amine aminoetherfunktionalisiert und 4.) das Lichtschutzmittel (L1) hierin in einer Menge von mindestens 3 Gew.–%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, enthalten ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Beschichtungsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Decklack oder Klarlack, insbesondere zur Beschichtung von Kunststoffen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polyurethan-Beschichtungsmittel, enthaltend

a) ein oder mehrere Polyesterharze (A),

b) ein oder mehrere Polyacrylatharze (B),

c) ein oder mehrere Di- und/oder Polyisocyanate (C) mit freien oder blockierten Isocyanatgruppen,

d) ein oder mehrere Lichtschutzmittel (L1) auf Basis eines UV-Absorbers,

e) ein oder mehrere Lichtschutzmittel (L2) auf der Basis sterisch gehinderter Amine und

f) ein oder mehrere organische Lösemittel (D).

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung des Beschichtungsmittels sowie die Verwendung des Beschichtungsmittels als Deck- oder Klarlack, insbesondere zur Beschichtung von Kunststoffen.

In der Industrie werden heute zunehmend Formteile auf Kunststoffbasis verwendet, die zusammen mit Metallteilen eingesetzt werden und die einer Lackierung bedürfen. Dies gilt insbesondere für Kraftfahrzeugteile, die in zunehmendem Maße aus Kunststoffteilen gefertigt werden, wie beispielsweise

Stoßfängerverkleidungen, Spoiler, Schweller, Radhausverkleidungen und seitliche Verkleidungen bzw. Schutzleisten. Für derartige Formteile werden in zunehmendem Maße Kunststoffe aus Polycarbonat und Polycarbonat-Blends, bevorzugt mit einem Polycarbonatgehalt von mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf den Kunststoffanteil, eingesetzt.

Kunststoffe sind jedoch im allgemeinen gegenüber Witterungseinflüssen, wie UV-Strahlung und Feuchtigkeit, empfindlich und zeigen bei entsprechender Belastung vielerlei Probleme, wie z.B. Vergilbung, Versprödung oder Rißbildung, wenn nicht entsprechende Vorsorgemaßnahmen getroffen werden. Zur Vermeidung dieser Probleme ist es beispielsweise bekannt, Kunststoffe, die aufgrund ihrer Verwendung beispielsweise als Automobilaußenteile Witterungseinflüssen ausgesetzt sind, mit Klarlacken oder Decklacken zu versehen. Den für diesen Zweck eingesetzten Lacken werden üblicherweise Lichtschutzmittel zugesetzt, um die durch die UV-Strahlung verursachten Probleme zu vermeiden oder zumindest zu reduzieren.

Die an derartige Lichtschutzmittel zu stellenden Forderungen sind vielfältig. So sollen diese Additive den Lack in den mechanischen und chemischen Eigenschaften nicht negativ beeinflußen. Ferner sollen diese Additive chemisch und gegenüber UV-Strahlung stabil sein sowie außerdem hell, farbtonbeständig und leicht einarbeitbar und mit den anderen Bestandteilen des Lackes verträglich sein. Es ist nun bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Lichtschutzmittel und ihre Verwendung in Lacken bekannt.

So werden beispielsweise verschiedene Benzophenon-Derivate, Benzotriazol-Derivate, Triazine, Acrylate, Salicylate, Oxazoline, organische Nickelverbindungen, Ferrocen-Derivate, sterisch gehinderte Amine u.ä. einzeln oder in Kombination als Lichtschutzmittel eingesetzt.

Trotz der Vielzahl bekannter Lichtschutzmittel und bekannter Klarlacksysteme bestehen immer noch große Probleme bei der Beschichtung von eingefärbten, thermoplastischen Kunststoffen, wie sie insbesondere für großflächige Automobilaußenteile verwendet werden. Neben der bereits genannten Witterungsbeständigkeit müssen die eingesetzten Lacke nämlich gleichzeitig eine gute Haftung auf den Kunststoffsubstraten aufweisen und zu einem hydrolysebeständigen Verbund (d.h. gute Haftung nach Feuchteeinwirkung) mit guter Chemikalienresistenz und guter Festigkeit bei Raumtemperatur führen, der auch bei niedrigen Temperaturen von -20 bis -30 °C ein duktiles Bruchverhalten zeigt. Im Bereich der Kunststofflackierung besteht außerdem noch die Forderung, daß die eingesetzten Beschichtungsmittel bei niedrigen Temperaturen (im allgemeinen < 100°C) aushärtbar sind und auch bei Aushärtung bei diesen niedrigen Temperaturen zu Filmen mit den gewünschten Eigenschaften führen.

Aus der DE-A-43 26 670 ist ein Polyurethan-Beschichtungsmittel auf der Basis eines Hydroxybutyl(meth)acrylat enthaltenden Polyacrylatharzes und ggf. weiterer Polyacrylat- und/oder Polykondensationsharze und Polyisocyanaten als Vernetzer sowie dessen Verwendung als Klarlack im Bereich der Autoreparaturlackierung und zur Beschichtung von Kunststoffen bekannt. Als Lichtschutzmittel enthält der Klarlack eine Mischung aus Benztriazin als UV-Absorber und einem Lichtschutzmittel auf Basis sterisch gehinderter Amine (Tinuvin® 292 der Firma Ciba Geigy, Lichtschutzmittel auf Basis Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat).

Aus der EP-B-0 455 211 ist schließlich ein Effekt-Basislack zur direkten Beschichtung von aus Polypropylen bestehenden oder Polypropylen enthaltenden, nichtgrundierten Kunststoffsubstraten bekannt. Dieser dort beschriebene Effekt-Basislack enthält neben physikalisch trocknenden Bindemitteln Celluloseacetobutyrat und 0,5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer chlorierter

Polyolefine. Klarlacke und Decklacke sind jedoch in der EP-B-0 455 211 nicht beschrieben.

Aus der US-A-5,145,839 sind Beschichtungsmittel bekannt, welche Gemische aus den Lichtschutzmitteln (L1) und (L2) in einer Menge von 0, 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die filmbildenden Harze, enthalten. Die Mengen des Lichtschutzmittels (L1) sind nicht näher spezifiziert, es läßt sich lediglich den Beispielen entnehmen, daß weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Beschichtungsmittel, angewandt werden. Außerdem wird nicht angegeben, welche speziellen Bindemittel-Kombinationen verwendet werden sollen. Die Beschichtungsmittel können der Beschichtung von Kunststoffen dienen.

In der US-A-5,504,178 oder der DE-A-31 09 604 werden Beschichtungsmittel beschrieben, welche Polyesterharze (A) und Polyacrylatharze (B) als Bindemittel, Polyisocyanate als Vernetzer und Lichtschutzmittel (L1) enthalten. Lichtschutzmittel (L2) sind hierin nicht enthalten. Auch diese Beschichtungsmittel können der Beschichtung von Kunststoffen dienen.

Aus der EP-A-0 518 779 geht ein Beschichtungsmittel für die Beschichtung von Kunststoffen hervor, welches ein Polyesterpolyol (A) und/oder ein Polyetherpolyol als Bindemittel, Triisocyanate als Vernetzer und eine Kombination von sterisch gehinderte Aminen (HALS) und Lichtschutzmitteln (L1) enthält.

Indes läßt die Farbtonstabilität nach Strahlungsbelastung der Beschichtungen, welche aus diesen bekannten Beschichtungsmitteln hergestellt wurden, noch zu wünschen übrig, wobei erschwerend hinzukommt, daß sich durch die Strahlungsbelastung Risse in den Beschichtungen bilden.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen, die neben einer guten Witterungsbeständigkeit der resultierenden Beschichtungen gleichzeitig eine gute Haftung auf den Kunststoffsubstraten aufweisen und die zu einem hydrolysebeständigen Verbund (d.h. gute Haftung nach Feuchteeinwirkung) mit guter Chemikalienrestistenz und guter Festigkeit bei Raumtemperatur führen, wobei der Verbund auch bei niedrigen Temperaturen von -20 bis -30 °C ein duktiles Bruchverhalten zeigt. Außerdem sollen die neuen Beschichtungsmittel als Klarlack eine deutlich höhere Farbtonstabilität nach Strahlungsbelastung in den gefärbten Kunststoffteilen oder den Basislacken bewirken und für sich selbst gesehen und weniger rissanfällig sein als die herkömmlichen Beschichtungsmittel.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Beschichtungsmittel der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

1.) der Polyester (A) eine OH-Zahl von 80 bis 200 mg KOH/g und eine Säurezahl < 10 mgKOH/g aufweist,

2.) das Polyacrylatharz (B) eine OH-Zahl von 80 bis 200 mgKOH/g und eine Säurezahl < 20 mgKOH/g aufweist,

3.) das Lichtschutzmittel (L2) auf Basis sterisch gehinderter Amine aminoetherfunktionalisiert ist und

4.) das Lichtschutzmittel (L1) hierin in einer Menge von mindestens 3 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, enthalten ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem Verfahren zur Herstellung dieses Beschichtungsmittels sowie die Verwendung dieses Beschichtungsmittels als Decklack oder Klarlack, insbesondere zur Beschichtung von Kunststoffen.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß durch die Verwendung einer speziellen Bindemittelkombination und gleichzeitig einer speziellen Lichtschutzmittelkombination Beschichtungsmittel zur Verfügung gestellt werden können, die als Schutzlackierung für farbig pigmentierte Kunststoffe geeignet sind und alle an derartige Beschichtungsmittel üblicherweise gestellten Anforderungen erfüllen. So zeichnen sich die unter Verwendung dieser Beschichtungsmittel hergestellten Überzüge durch eine gute Witterungsbeständigkeit bei gleichzeitig guter Haftung auf den Kunststoffsubstraten aus. Ferner führen sie zu einem hydrolysebeständigen Verbund (d.h. gute Haftung nach Feuchteeinwirkung) mit guter Chemikalienrestistenz und guter Festigkeit bei Raumtemperatur, der auch bei niedrigen Temperaturen von -20 bis -30 °C ein duktiles Bruchverhalten zeigt.

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels näher erläutert.

Es ist erfindungwesentlich, daß das Beschichtungsmittel als Bindemittel eine Mischung aus

a) mindestens einem Polyester (A) mit einer OH-Zahl von 80 bis 200 mg KOH/g, bevorzugt 130 bis 180 mgKOH/g, und mit einer Säurezahl < 10 mgKOH/g, bevorzugt < 5 mgKOH/g, und

b) mindestens einem Polyacrylatharz (B) mit einer OH-Zahl von 80 bis 200 mgKOH/g, bevorzugt von 100 bis 150 mgKOH/g, und einer Säurezahl < 20 mgKOH/g, bevorzugt < 10 mgKOH/g,

enthält.

Bevorzugt enthält das Beschichtungsmittel den oder die Polyester (Komponente (A)) und das oder die Polyacrylatharze (Komponente (B)) in solchen Mengen, daß die Mischung aus

a) 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 70 Gew.-%, der Komponente (A) und

b) 60 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 30 Gew.-%, der Komponente (B) besteht,

wobei die Angaben jeweils bezogen sind auf den Festkörper der Harze und wobei die Summe der Gew.%-Angaben der Komponenten (A) und (B) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Bevorzugt werden die Bindemittel außerdem in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in solchen Mengen eingesetzt, daß die Summe aus der Menge an eingesetzten Polyestern (A) und der Menge an eingesetzten Polyacrylatharzen (B) 30 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt der Bindemittel und auf das Gesamtgewicht des Stammlacks (d.h. Beschichtungsmittel ohne Vernetzer-Komponente (C)), beträgt.

Für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln sind prinzipiell alle Polyester mit den obengenannten OH-Zahlen und Säurezahlen geeignet. Bevorzugt weisen die Polyester (A) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 700 bis 1.500 auf.

Bevorzugt werden Polyester eingesetzt, die erhältlich sind durch Umsetzung von

p1) Di- und/oder Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren,

p2) Diolen,

p3) Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen, und

p4) gegebenenfalls weiteren modifizierenden Komponenten.

Besonders bevorzugt werden dabei Polyester eingesetzt, die ohne Verwendung von Monoolen und Monocarbonsäuren hergestellt worden sind. Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Polyester frei von ungesättigten Fettsäuren.

Als Beispiele für Di- und Polycarbonsäuren, die als Komponente (p1) eingesetzt werden können, seien aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Di- und Polycarbonsäuren genannt. Bevorzugt werden als Komponente (p1) aromatische, ggf. zusammen mit aliphatischen, Di- und Polycarbonsäuren eingesetzt.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Tricyclodecan-Dicarbonsäure, Endoethylenhexahydrophthalsäure, Camphersäure, Cyclohexantetracarbonsäure, Cyclobutantetracarbonsäure und andere. Die cycloaliphatischen Polycarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden. Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können

auch die Anhydride der obengenannten Säuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Beispiele für Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls zusammen mit den Polycarbonsäuren eingesetzt werden können, sind Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure und hydrierte Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, bevorzugt Isononansäure.

Geeignete Diole (p2) zur Herstellung des Polyesters (A) sind beispielsweise Ethylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol und Ethylbutylpropandiol. Ferner sind auch aliphatische Polyetherdiole, wie lineare oder verzweigte Poly(oxiethylen)glykole, Poly(oxipropylen)glykole und/oder Poly(oxybutylen)glykole und gemischte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylenoxypropylen)glykole geeignet. Die Polyetherdiole haben üblicherweise eine Molmasse Mn von 400 bis 3000.

Ferner können als Diole auch aromatische oder alkylaromatische Diole eingesetzt werden, wie z. B. 2-Alkyl-2-phenyl-propan-1,3-diol, Bisphenol-Derivate mit Etherfunktionalität usw..

Als weitere Diole sind auch Ester von Hydroxycarbonsäuren mit Diolen geeignet, wobei als Diol die voranstehend genannten Diole eingesetzt werden können. Beispiele für Hydroxycarbonsäuren sind Hydroxypivalinsäure oder Dimethylolpropansäure.

Beispiele für als Komponente (p3) geeignete Polyole sind Ditrimethylolpropan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Homopentaerythrit, Dipentaerythrit, Trishydroxiethylisocyanat, 1,2,4 Butantriol, Propan- und Hexan-

Triole, Trihydroxycarbonsäuren wie Trishydroxymethyl(ethyl)ethansäuren. Die Polyole mit mindestens 3 OH-Gruppen können allein oder als Gemisch eingesetzt werden. Gegebenenfalls können die Triole zusammen mit einwertigen Alkoholen, wie beispielsweise Butanol, Octanol, Laurylalkohol, Cyclohexanol, tert.-Butylcyclohexanol, ethoxylierten bzw. propoxylierten Phenolen eingesetzt werden.

Als Komponente (p4) zur Herstellung der Polyester (A1) geeignet sind insbesondere Verbindungen, die eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters reaktive Gruppe aufweisen. Als modifizierende Komponente (p4) können Diepoxidverbindungen, gegebenenfalls auch Monoepoxidverbindungen verwendet werden. Geeignete Komponenten (p4) sind beispielsweise in der DE-A-
40 24 204 auf Seite 4, Zeilen 4 bis 9, beschrieben.

Als Komponente (p4) zur Herstellung der Polyester (A) geeignet sind auch Verbindungen, die außer einer gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters (A) reaktiven Gruppe noch eine tertiäre Aminogruppe aufweisen, beispielsweise Monoisocyanate mit mindestens einer tertiären Aminogruppe oder Mercaptoverbindungen mit mindestens einer tertiären Aminogruppe. Wegen Einzelheiten wird auf die DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 10 bis 49, verwiesen.

Die Herstellung der Polyester (A) erfolgt nach den bekannten Methoden der Veresterung, wie dies beispielsweise in der DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 50 bis 65, beschrieben ist. Die Umsetzung erfolgt dabei üblicherweise bei Temperaturen zwischen 180 und 280 Grad C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Veresterungskatalysators, wie z.B. Lithiumoctoat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, para-Toluolsulfonsäure und ähnlichen.

Üblicherweise wird die Herstellung der Polyester (A) in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösungsmittels als Schleppmittel durchgeführt. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol, und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan, eingesetzt. Daneben ist es aber auch möglich, die Polyester lösemittelfrei (Umsetzung in Masse) herzustellen.

Für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln sind ferner prinzipiell alle Polyacrylatharze (B) mit den obengenannten OH-Zahlen und Säurezahlen geeignet. Bevorzugt weisen die Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2.500 bis 5.000 auf.

Bevorzugt werden außerdem Polyacrylatharze eingesetzt, bei denen Glycidylester von am α-C-Atom verzweigten Carbonsäuren (z.B. die unter den Namen Cardura ® im Handel erhältlichen Glycidylester) einpolymerisiert sind.

Besonders bevorzugt werden Polyacrylatharze (B) eingesetzt, die erhältlich sind durch Polymerisation in einem organischen Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators und ggf. in Gegenwart von Reglern von

a1) einem von (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) verschiedenen, mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

a2) einem mit (a1), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, von (a5) verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

a3) einem mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragenden, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

a4) gegebenenfalls einem oder mehreren vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen,

a5) mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes einer äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,

a6) gegebenenfalls einem mit (a1), (a2), (a3), (a4), und (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a4) und (a5) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (B) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und das gewünschte Molekulargewicht aufweist.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann als Komponente (a1) jeder mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare, im wesentlichen säuregruppenfreie Ester der (Meth)acrylsäure oder ein Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden. Als Beispiele werden Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Bu

tyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat und cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, wie z.B. Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dicyclopentaen(meth)acrylat und tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat genannt.

Als Komponente (a1) können auch Ethyltriglykol(meth)-acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate eingesetzt werden.

Als Komponente (a2) können mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare und von (a5) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure genannt. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Komponente (a2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern bzw. epsilon-Caprolacton-modifizierten Hydroxyalkylestern eingesetzt.

Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxystearylacrylat und Hydroxystearylmethacrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen

ungesättigten Säuren, wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu etwa 6 C-Atomen pro Molekül, können auch eingesetzt werden.

Ferner können als Komponente (a2) auch olefinisch ungesättigte Polyole eingesetzt werden. Bevorzugte Polyacrylatharze (B) werden erhalten, wenn als Komponente (a2) zumindest teilweise Trimethylolpropanmonoallylether eingesetzt wird. Der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether beträgt üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a6). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere, insbesondere aber anteilsmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren, eingesetzt werden.

Als Komponente (a3) kann jedes mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (a3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt. Weiterhin können beispielsweise ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a3) eingesetzt werden. Als Komponente (a3) können auch Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester eingesetzt werden.

Als Komponente (a4) werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole und Vinyltoluol, eingesetzt.

Als Komponente (a5) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versaticsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

Als Komponente (a6) können alle mit (a1), (a2), (a3), (a4) und (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a3) und (a4) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren eingesetzt werden.

Als Komponente (a6) können ein oder mehrere Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an

einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt.

Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit- Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

Als Komponente (a6) können in Kombination mit anderen als Komponente (a6) geeignet genannten Monomeren auch Polysiloxanmakromonomere eingesetzt werden. Geeignet sind Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000 Dalton, bevorzugt von 2.000 bis 10.000 Dalton, und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen. Geeignet sind beispielsweise die in der DE-A 38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, die in der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, die in der EP-B 358 153 auf den Seiten 3 bis 6 und die in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9 beschriebenen Polysiloxanmakromonomere. Ferner sind auch andere Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere mit den obengenannten Molekulargewichten und Gehalten an ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen geeignet, beispielsweise Verbindungen, die herstellbar sind durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

Bevorzugt werden als Komponente (a6) die in der DE-A 44 21 823 angeführten Polysiloxanmakromonomere eingesetzt.

Beispiele für als Komponente (a6) geeignete Polysiloxanmakromonomere sind auch die in der internationalen Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer

WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, genannten Verbindungen.

Die Einsatzmenge des oder der Polysiloxanmakromonomeren (a6) zur Modifizierung der Acrylatcopolymerisate beträgt weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (B) eingesetzten Monomeren.

Besonders bevorzugt eingesetzte Acrylatharze werden erhalten durch Polymerisation von

(a1) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, der Komponente (a1),

(a2) 3 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, der Komponente (a2),

(a3) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, der Komponente (a3),

(a4) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 45 Gew.-%, der Komponente (a4),

(a5) 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, der Komponente (a5) und

(a6) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-%, der Komponente (a6),

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) bis (a6) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze (B) erfolgt in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators und ggf. eines Reglers. Als organische

Lösemittel, Polymerisationsinitiatoren und Regler werden die für die Herstellung von Polyacrylatharzen üblichen Lösemittel, Regler und Polymerisationsinitiatoren eingesetzt. Dabei können die Lösemittel an der Reaktion mit der vernetzenden Komponente (C) teilnehmen und somit als Reaktivverdünner wirken.

Als Beispiele für brauchbare Lösemittel werden Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmo-nobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester und 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis Propylenglykol, z.B. Ethylethoxypropionat, Isopropoxypropanol, Methoxypropylacetat u.ä., genannt.

Als Beispiele für brauchbare Polymerisationsinitiatoren werden freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Azobisisobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat genannt. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

Als Beispiele für geeignete Regler seien Mercaptane, wie z.B. Mercaptethanol, Thiolglykolsäureester und Chlorwasserstoffe u.ä. genannt. Die Regler werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 160 Grad C, vorzugsweise 110 bis 160 Grad C, durchgeführt.

Ggf. können die Beschichtungmittel noch 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Stammlackes ohne Vernetzer-Komponente und bezogen auf den

Festkörpergehalt, eines oder mehrerer, von den Komponenten (A) und (B) verschiedenen, hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel, wie z.B. hydroxylgruppenhaltige Polyurethanharze, andere Polyester oder andere Acrylatharze, enthalten.

Als Vernetzer (C) enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ein oder mehrere Di- und/oder Polyisocyanate mit freien oder blockierten Isocyanatgruppen. So können beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern.

Beispiele für geeignete Isocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiiso-cyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dode-candiisocyanat, ω,ω'-Diisocyanatodipropylether, Cyclo-butan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diiso-cyanat, 2,2- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyliso-cyanat("Isophorondiisocyanat"), 2,5- und 3,5-Bis(iso-cyanatomethyl)-8-methyl-1,4-methano-decahydronaphthalin, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanatomethyl)-4,7-methanohexahydroindan, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanato)-4,7-methanhexahydroindan, Dicyclohexyl-2,4'- und -4,4'-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexa-hydrotoluylendiisocyanat,

Perhydro-2,4'- und -4,4'-di-phenylmethandiisocyanat, ω,ω'-Diisocyanato-1,4-diethyl-benzol, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dichlordi-phenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethoxi-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diphenyl-diphenyl, 2,4'- und 4,4'-Diiso-cyanato-diphenylmethan, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanate, wie 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiiso-cyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-diisocyanatodiphenyl)-uretdion, m-Xylylendiisocyanat, Dicyclohexyl-methandiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, aber auch Triisocyanate, wie 2,4,4'-Triisocyanatodiphenyl-ether, 4,4',4"-Triisocyanatotriphenylmethan. Bevorzugt werden, ggf. in Kombination mit den obengenannten Polyisocyanaten, Isocyanuratgruppen und/oder Biuretgruppen und/oder Allophanatgruppen und/oder Urethangruppen und/oder Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate eingesetzt. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten.

Vorzugsweise werden aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat und 1,3-bis-(2-Isocyanatopropyl-2-)benzol (TMXDI) oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten, ganz besonders bevorzugt Isocyanate auf Basis Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Die Polyisocyanatkomponente (C)

kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der genannten Polyisocyanate bestehen.

Die Polyisocyanatkomponente (C) wird bevorzugt in Form der freie Isocyanatgruppen enthaltenden Verbindungen eingesetzt und die Beschichtungsmittel entsprechend als Zweikomponentenlacke formuliert. In diesem Fall kann ein Teil der insgesamt eingesetzten Lösemittel auch der vernetzer-Komponente zugesetzt werden.

Es können aber auch Einkomponentenlacke auf der Basis blockierter Isocyanate formuliert werden, wenn zur Blockierung der Polyisocyanate Blockierungsmittel mit einer ausreichend tiefen Deblockierungstemperatur eingesetzt werden. Derartige Blockierungsmittel sind dem Fachmann gut bekannt und brauchen hier nicht näher erläutert zu werden.

Die Isocyanatkomponente (C) wird üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis von OH-Gruppen der Bindemittel und ggf. von OH-Gruppen der Lichtschutzmittel zu den Isocyanatgruppen des Vernetzers zwischen 1,2 : 1 und 0,7 : 1 liegt.

Ferner kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel ggf. noch weitere Vernetzungsmittel enthalten, insbesondere mit den Hydroxylgruppen der Bindemittel und ggf. der Lichtschutzmittel unter Ether- und/oder Esterbildung vernetzende Komponenten auf Triazinbasis. Bei den unter Etherbildung mit den Hydroxylgruppen der Bindemittel reagierenden Vernetzern handelt es sich um Aminoplastharze. Aminoplastharze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Es handelt sich um Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der

Regel teilweise oder bevorzugt vollständig mit Alkoholen verethert sind. Es werden insbesondere mit niedrigen Alkoholen, insbesondere mit Methanol oder Butanol veretherte Melamin-Formaldehydharze eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden mit niedrigen Alkoholen, insbesondere mit Methanol und/oder Ethanol und/oder Butanol veretherte Melamin-Formaldehydharze, die im statistischen Mittel pro Triazinring noch 0,1 bis 0,25 an Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome enthalten, als weitere Vernetzer eingesetzt.

Bei den unter Estergruppenbildung mit den Hydroxylgruppen des Bindemittels reagierenden Vernetzern auf Triazin-Basis handelt es sich um Umesterungsvernetzer, wie bevorzugt Tris(alkoxycarbonylamino)triazin o.ä., wie beispielsweise auch in der EP-A-604 922 beschrieben.

Dieses weitere Vernetzungsmittel wird üblicherweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Isocyanatkomponente, eingesetzt. Wenn das Beschichtungsmittel allerdings zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate eingesetzt wird, enthält es bevorzugt keine weiteren Vernetzungsmittel bzw. nur solche weiteren Vernetzungsmittel, die auch bei niedrigen Temperaturen härtbar sind.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Beschichtungsmittel als Lichtschutzmittel eine Kombination aus

d) einem oder mehreren Lichtschutzmitteln (L1) auf Basis eines UV-Absorbers in einer Menge von mindestens 3 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, und

e) einem oder mehreren Lichtschutzmitteln (L2) auf der Basis sterisch gehinderter Amine, die aminoetherfunktionalisiert sind, enthalten.

Erfindungsgemäß ist das oder sind die Lichtschutzmittel (L1) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in einer Menge von mindestens 3 Gew.-% enthalten. Die mengenmäßige Obergrenze variiert je nach Beschichtungsmittel und ist in allen Fällen dann erreicht, wenn eine Erhöhung der Menge an Lichtschutzmittel (L1) keinen weiteren positiven Effekt mehr bewirkt, sondern die Gefahr besteht, daß aufgrund des hohen Füllgrades andere wertvolle technologische Eigenschaften der Beschichtungsmittel in Mitleidenschaft gezogen werden. Erfindungsgemäß von Vorteil sind Mengen von 3 bis 10 Gew.-%, weil sich hierdurch bei allen Varianten der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel die gewünschten Effekte mit einer vergleichsweise geringen Menge erzielen lassen. Innerhalb dieses Bereichs ist derjenige von 3 bis 7 Gew.-% hervorzuheben. Er stellt hinsichtlich der erfindungsgemäß zu verwendenden Menge und den erzielten Effekten das Optimum dar.

Das Mengenverhältnis der Lichtschutzmittel (L1) : (L2) kann breit variieren und in hervorragender Weise den jeweiligen Beschichtungsmitteln angepaßt werden. Erfindungsgemäß sind Mengenverhältnisse von (L1) : (L2) von 0, 1 bis 10 von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet. Innerhalb dieses Bereichs sind Mengenverhältnisse von 0,5 bis 8 besonders und solche von 1 bis 7 ganz besonders bevorzugt.

Als Lichtschutzmittel (L1) auf Basis eines UV-Absorbers werden bevorzugt Lichtschutzmittel vom Benztriazol-Typ und/oder Triazin-Typ eingesetzt. Als Lichtschutzmittel (L1) geeignet sind daher z.B. die im Handel unter den folgenden Namen erhältlichen Produkte:

Tinuvin® 384 der Firma Ciba Geigy, Lichtschutzmittel auf Basis Iso-octyl-3-(3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionat, mittleres Molekulargewicht 451,6

Tinuvin® 1130 der Firma Ciba Geigy, Lichtschutzmittel auf Basis des Reaktionsproduktes aus Polyethylenglykol 300 und Methyl-3-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-tert.butyl-4-hydroxyphenyl]propionat, mittleres Molekulargewicht
> 600

CYAGARD® UV-1164L der Firma Dyna Cytec, Lichtschutzmittel auf Basis 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-isooctyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, mittleres Molekulargewicht 510, 65 %ig in Xylol

Besonders bevorzugt werden als Lichtschutzmittel (L1) immobilisierbare Lichtschutzmittel auf Benztriazol- und/der Triazin-Basis eingesetzt, d.h. Lichtschutzmittel, die pro Molekül mindestens 1 gegenüber dem Vernetzungsmittel reaktive Gruppe, insbesondere mindestens eine aliphatische OH-Gruppe, enthalten.

Beispiele für solche besonders bevorzugt als Komponente (L1) eingesetzten, immobilisierbaren Lichtschutzmittel sind die im Handel unter den folgenden Namen erhältlichen Produkte:

Tinuvin® 400 der Firma Ciba Geigy, Lichtschutzmittel auf Basis einer Mischung aus 2-[4-((2-Hydroxy-3-dodecyloxypropyl)oxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin und 2-[4-((2-Hydroxy-3-tridecyloxypropyl)oxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, mittleres Molekulargewicht 654, 85%ig in 1-Methoxy-2-propanol

CGL 1545 der Firma Ciba Geigy, Lichtschutzmittel auf Basis 2-[4-((2-Hydroxy-3-octyloxypropyl)oxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, mittleres Molekulargewicht 583

CYAGARD® UV-3801 der Firma Dyno Cytec, immobilisierbares Lichtschutzmittel auf Basis Triazin, mittleres Molekulargewicht 498

CYAGARD® UV-3925 der Firma Dyno Cytec, immobilisierbares Lichtschutzmittel auf Basis Triazin, mittleres Molekulargewicht 541

Als Lichtschutzmittel (L2) sind alle Lichtschutzmittel auf Basis sterisch gehinderter Amine (HALS) geeignet, bei denen die Aminofunktion ethersubstiuiert ist (in der vorliegenden Anmeldung kurz als aminoetherfunktionalisiert bezeichnet). Als Lichtschutzmittel (L2) geeignet sind daher insbesondere aminoetherfunktionalisierte, substituierte Piperidin-Derivate, wie z.B. aminoetherfunktionalisierte 2,2,6,6,-Tetramethylpiperidin-Derivate.

Aufgrund der Aminoetherfunktion hat das Lichtschutzmittel (L2) nur schwachbasischen Charakter. Es ist daher bevorzugt, daß als Lichtschutzmittel (L2) Lichtschutzmittel auf Basis sterisch gehinderter Amine eingesetzt werden, die einen pK_B-Wert von mindestens 9,0, bevorzugt von mindestens 9,5, aufweisen. Dabei werden außerdem bevorzugt als Lichtschutzmittel (L2) solche sterisch gehinderten Amine eingesetzt, die sowohl unter den Lager- und Applikationsbedingungen als auch insbesondere bei den Gebrauchsbedingungen der beschichteten Substrate (besonders bei Feuchtebelastung) nicht hydrolysierbar sind.

Geeignet als Komponente (L2) sind beispielsweise die im Handel unter den folgenden Namen erhältlichen Produkte:

Tinuvin® 123 der Firma Ciba Geigy, Lichtschutzmittel auf Basis Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat (mittleres Molekulargewicht 737; pK_B-Wert 9,6), welches besonders bevorzugt verwendet wird, und

die unter dem Namen Sanol® der Firma Sankyo erhältlichen, entsprechenden Lichtschutzmittel.

Gleichfalls besonders bevorzugt werden als Lichtschutzmittel (L2) immobilisierbare, aminoetherfunktionalisierte Lichtschutzmittel auf Basis sterisch gehinderter Amine eingesetzt, d.h. Lichtschutzmittel, die pro Molekül mindestens 1 gegenüber dem Vernetzungsmittel reaktive Gruppe, insbesondere mindestens 1 OH-Gruppe, enthalten. Als Lichtschutzmittel (L2) besonders bevorzugt eingesetzt werden daher insbesondere aminoetherfunktionalisierte, substituierte Piperidin-Derivate, wie z.B. aminoetherfunktionalisierte 2,2,6,6,-Tetramethylpiperidin-Derivate, die pro Molekül mindestens 1 gegenüber dem Vernetzungsmittel reaktive Gruppe, insbesondere mindestens 1 OH-Gruppe, enthalten.

Beispiele für solche besonders bevorzugt als Komponente (L2) eingesetzten, immobilisierbaren Lichtschutzmittel sind auch die entsprechenden im Handel erhältlichen Produkte.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel enthält außerdem als Komponente (D) übliche, zur Herstellung von Lacken gebräuchliche organische Lösemittel, bevorzugt in einer Menge von 0 bis 69 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels. Üblicherweise wird dabei ein Großteil der Lösemittel durch Verwendung der Bindemittel in Form von Lösungen oder Dispersionen in die Beschichtungsmittel eingebracht. Darüber hinaus können den Beschichtungsmitteln aber noch zusätzlich weitere Lösemittel zugesetzt werden, um in dem Fachmann bekannter Weise gezielt die Eigenschaften des Beschichtungsmittels zu steuern.

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel ferner noch 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, eines oder mehrerer

Celluloseester, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt des Stammlacks und bezogen auf den Festkörpergehalt des Celluloseesters. Beispiele für geeignete Celluloseester sind Cellulosenitrat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Mischungen derselben und ähnliches. Es können ferner selbstverständlich auch Mischungen verschiedener Celluloseester eingesetzt werden. Bevorzugt wird Celluloseacetobutyrat eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann außerdem noch weitere, für die jeweilige Formulierung gebräuchliche Zusätze, wie z.B. Stabilisatoren wie Antioxidantien und Radikalfänger, Verlaufshilfsmittel, Rheologieadditive usw. enthalten, bevorzugt in einer Menge von 0 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Stammlacks.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kommt insbesondere als Decklack und ganz besonders bevorzugt als Klarlack zum Einsatz. Es enthält daher im allgemeinen keine oder nur transparente Pigmente. Enstprechend enthält es daher - falls überhaupt - nur transparente Füllstoffe.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel wird im allgemeinen mittels Mischen und ggf. Dispergieren aus den einzelnen Bestandteilen hergestellt.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel hergestellten Beschichtungen zeichnen sich insbesondere durch eine gute Haftung auf Kunststoffen auch nach Feuchtebelastung sowie durch eine gleichzeitig gute Witterungs- und Chemikalienbeständigkeit bei gleichzeitig guter Kälteschlagzähigkeit aus. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der Beschichtungesmittel zur Herstellung von Beschichtungen mit diesen Eigenschaften.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel wird bevorzugt zur Beschichtung von Kunststoffen, insbesondere von eingefärbten, thermoplastischen Kunststoffen oder Kunststoff-Blends, wie sie insbesondere für großflächige Automobilaußenteile verwendet werden, eingesetzt. Bevorzugt wird es außerdem für die Beschichtung von Polycarbonat enthaltenden Kunststoffen, wie z.B. Polycarbonat oder Polycarbonat/Polybutylenterephthalt-Blends, eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann selbstverständlich aber auch für andere Lackierungen eingesetzt werden. Es kann daher auch auf andere Substrate, wie beispielsweise Metall, Holz oder Papier, appliziert werden. Die Applikation erfolgt mit Hilfe üblicher Methoden, beispielsweise Spritzen, Rakeln, Tauchen oder Streichen.

Mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch andere grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE,UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es kann auch für die Beschichtung von üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen müssen diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie Plasma oder Beflammen, unterzogen werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Dabei bedeuten alle Teile Gewichtsteile, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

Herstellungsbeispiele 1 bis 3

Für das Beispiel und den Vergleichsversuch V1 wurden zunächst die Acrylatharzlösung (B), die Polyesterharzlösung (A) und die Kunststofftafeln hergestellt.

Herstellungsbeispiel 1

Herstellung einer Acrylatharzlösung (B)

In einem 4l-Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Rührer und Rückflußkühler, wurden 382,5 Teile Cardura® E 10 (Glycidylester der Versaticsäure) und 217,5 Teile Shellsol® A vorgelegt und auf 142 °C aufgeheizt. Es wurde eine Lösung von 47,0 Teilen Di-tert.-butylperoxid in 147,2 Teilen Xylol so zugegeben, daß die Zugabe in 4,75 h beendet war. Mit 15 min Verzögerung wurde eine Mischung von 250,7 Teilen Methylmethacrylat, 356,2 Teilen Styrol, 276,9 Teilen Hydroxyethylmethacrylat, 112,2 Teilen Acrylsäure und 6,6 Teilen Mercaptoethanol so zugegeben, daß die Zugabe in 4 h beendet war. Nach Zugabeende des Initiatorzulaufs wurde noch 180 min bei 142 °C nachpolymerisiert. Danach wird die Mischung auf eine Temperatur von unter 100 °C gekühlt und mit 338,2 Teilen Xylol, 93,1 Teilen Shellsol® A, 344,8 Teilen Butylacetat und 79,6 Teilen Butylglykolacetat angelöst. Es resultierte eine Lösung des Polyacrylatharzes mit 54 % nichtflüchtigem Anteil (60 min 130 °C Umluftofen), mit einer Säurezahl von 7 mgKOH/g und einer OH-Zahl von 137 mgKOH/g.

Herstellungsbeispiel 2

Herstellung einer Polyesterharzlösung (A)

In einer für Polykondensationsreaktionen geeigneten Stahlapparatur wurden 946,8 Teile Hexandiol-1,6, 299,1 Teile Trimethylolpropan, 150,3 Teile Phthalsäureanhydrid, 833,8 Teile Isophthalsäureanhydrid, 270,1 Teile Adipinsäure und 87,5 Teile Cyclohexan eingewogen und so lange auf maximal 240 °C Produkttemperatur erhitzt, bis das Gemisch eine Säurezahl < 2 mgKOH/g aufwies. Nach Abdestillieren des Schleppmittels Cyclohexan wurde auf eine Temperatur von unter 100 °C gekühlt und mit 558,6 Teilen Butylacetat angelöst. Es resultierte eine Lösung eines Polyesterharzes mit 80 % nichtflüchtigem Anteil (60 min 130 °C Umluftofen) und einer OH-Zahl von 170 mgKOH/g.

Herstellungsbeispiel 3

Herstellung der eingefärbten Kunststoff-Blends und der Prüftafeln

Die zu lackierenden Kunststofftafeln aus dem gelben PC/PBT-Blend 46023 und dem roten PC/PBT-Blend 66054, beide von der Firma BASF AG, wurden in üblicher und bekannter Weise - mittels Extrusion aus den entsprechenden Rohstoffen unter Verwendung von üblichen Stabilisatoren und ggf. Pigmenten und anschließend unter Verwendung des sogenannten "Injection-molding"-Verfahrens hergestellt.

Beispiel und Vergleichsversuch V1

Herstellung des Beschichtungsmittels des Beispiels

Unter Rühren mittels eines Laborrührers wurde aus 44,8 Teilen der Polyesterharzlösung (A) gemäß dem Herstellungsbeispiel 2, 28,4 Teilen der Polyacrylatlösung (B) gemäß den Herstellungsbeispiel 1, 3,6 Teilen einer 24%igen Lösung eines handelsüblichen Celluloseacetobutyrats (CAB) in

Butylacetat, 1,9 Teilen des handelsüblichen Silikonadditivs Baysilon^R OL 44 der Firma Bayer AG, 12,5 Teilen Butylacetat, 5,5 Teilen Xylol, 0,3 Teilen des Lichtschutzmittels (L2) Tinuvin^R 123 der Firma Ciba Geigy (Bis(1-octyloxi-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat mit einem mittleren Molekulargewicht von 737,2) und einem pK_B -Wert von 9,6 und 3 Teilen des Lichtschutzmittels (L1) CGL 1545 der Firma Ciba Geigy (2-4-((2-Hydroxy-3-octyloxypropyl)oxy)-2-hydroxyphenyl-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, mittleres Molekulargewicht 583) ein Stammlack hergestellt.

Der so erhaltenen Stammlack wurde vor seiner Applikation unter Rühren mittels eines Laborrührers mit einer 75 %igen Lösung in Butylacetat eines handelsüblichen Isocyanates auf Basis eines trimerisierten Hexamethylendiisocyanates (Desmodur® N der Bayer AG) versetzt. Die Menge der zugegebenen Isocyanatlösung wurde dabei so gewählt, daß das Verhältnis der NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen der Bindemittel und ggf. der Lichtschutzmittel 1 : 1,18 betrug.

Herstellung des Beschichtungsmittels des Vergleichsversuchs V1

Das Beispiel wurde mit 45,64 Teilen der Polyesterharzlösung (A) gemäß dem Herstellungsbeispiel 2, 28,978 Teilen der Polyacrylatlösung (B) gemäß den Herstellungsbeispiel 1, 3,695 Teilen der Lösung des Celluloseacetobutyrats (CAB), 1,971 Teilen des Silikonadditivs Baysilon^R OL 44 , 12,809 Teilen Butylacetat, 5,616 Teilen Xylol, 0,138 Teilen des Lichtschutzmittels (L2) Tinuvin^R 123 und 1,253 Teilen des Lichtschutzmittels (L1) CGL 1545 wiederholt.

Applikation des Klarlacks des Beispiels und des Vergleichsversuchs V1

Die obenbeschriebenen Kunststofftafeln des Herstellungsbeispiels 3 wurden vor der Beschichtung mit einem mit i-Propanol getränkten Lappen abgewischt. Die obenbeschriebenen Klarlacke des Beispiels und des Vergleichsversuchs V1 wurden innerhalb von 2 h nach Isocyanatzugabe über eine pneumatische Spritzpistole mit Luftzerstäubung so appliziert, daß eine Trockenfilmschichtdicke von 32 ± 2 µm resultierte. Die flüssigen Filme wurden 10 min bei Raumtemperatur abgelüftet und anschließend 45 min bei 90 °C im Umluftofen gehärtet. Danach wurden die Prüftafeln 8 Tage bei 23 °C und 50 % rel. Feuchte gelagert. Anschließend wurde die Haftung mit Hilfe des Gitterschnitt/Klebebandabriß-Tests, mit Hilfe des Dampfstrahltest (100 bar, 80 °C, Winkel Strahl/Ebene 90 °, 10 cm) und mit Hilfe des manuellen Schältests bestimmt. Beim Dampfstrahltest wird mit einem Messer ein Andreaskreuz durch den Lackfilm hindurch bis auf das Substrat geschnitten und auf den Schnittpunkt ein Dampfstrahl gerichtet. Anschließend wird die Haftung beurteilt. Beim manuellen Schältest wird wird mit einem Messer in den Lackfilm geschnitten und versucht, den Lackfilm vom Substrat zu schälen bzw. zu kratzen.

Die Anfangshaftung war in allen Fällen in Ordnung.

UV-Bewitterung

Die Prüftafeln wurden in einem XENOTEST 1200 Gerät der Firma Heraeus bewittert (3 luftgekühlte Xenonhochdruckbrenner mit je 4500 W; Quarzinnen- und -außenfilter; 3 Drittelschalen UV-Spezialglas; Gleichlauf, 17 min Trockenphase und 3 min Besprühung mit vollentsalztem Wasser). Die Bestrahlungsintensität betrug 70 W/m^2 bei 300 - 400 nm, die Schwarztafeltemperatur ca. 38 °C. Die Luftfeuchte betrug > 60 % während der Trockenphase und > 95 % während der Beregnungsphase. Ausgewertet wurden das Erscheinungsbild der Klarlacke , umfassend Glanzgrad und Rißbildung.

Es zeigte sich, daß in den erfindungsgemäßen Klarlacken auf den Prüftafeln des Beispiels keine Risse vorhanden waren. In den nicht erfindungsgemäßen Klarlacken auf den Prüftafeln des Vergleichsversuchs V1 war eine geringe Anzahl von Risse zu erkennen. Die Abnahme des Glanzes (Glanzmessung unter einem Winkel von 20°) war bei den Prüftafeln des Beispiels signifikant geringer als bei den Prüftafeln des Vergleichsversuchs V1. Die durch die UV-Bewitterung hervorgerufene Farbtonverschiebung dE gemäß der CIELAB-Farbabstandsformel der Prüftafeln wurde mit einem X-Rite^{R}-Farbmeßgerät der Firma X-Rite gemessen. Die Farbtonverschiebung war bei den Prüftafeln des Beispiels gegenüber der Farbtonverschiebung bei den Prüftafeln des Vergleichsversuchs V1 um 27% reduziert. Insgesamt waren die Prüftafeln des Beispiels nach der UV-Bewitterung in ihrem optischen Gesamteindruck den Prüftafeln des Vergleichsversuchs V1 überlegen.

Patentansprüche:

1. Polyurethan-Beschichtungsmittel, enthaltend

a) ein oder mehrere Polyesterharze (A),

b) ein oder mehrere Polyacrylatharze (B),

c) ein oder mehrere Di- und/oder Polyisocyanate (C) mit freien oder blockierten Isocyanatgruppen,

d) ein oder mehrere Lichtschutzmittel (L1) auf Basis eines UV-Absorbers,

e) ein oder mehrere Lichtschutzmittel (L2) auf der Basis sterisch gehinderter Amine und

f) ein oder mehrere organische Lösemittel (D),

dadurch gekennzeichnet, daß

1.) der Polyester (A) eine OH-Zahl von 80 bis 200 mg KOH/g und eine Säurezahl < 10 mgKOH/g aufweist,

2.) das Polyacrylatharz (B) eine OH-Zahl von 80 bis 200 mgKOH/g und eine Säurezahl < 20 mgKOH/g aufweist,

3.) das Lichtschutzmittel (L2) auf Basis sterisch gehinderter Amine aminoetherfunktionalisiert ist und

4.) das Lichtschutzmittel (L1) hierin in einer Menge von mindestens 3 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, enthalten ist.

2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz (B) eine OH-Zahl von 100 bis 150 mgKOH/g und/oder eine Säurezahl von < 10 mgKOH/g und/oder der Polyester (A) eine OH-Zahl von 130 bis 180 mgKOH/g und/oder eine Säurezahl von < 5 mgKOH/g aufweisen.

3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester aromatische Di- und/oder Polycarbonsäuren, ggf. in Kombination mit Monocarbonsäuren, einkondensiert enthält und/oder das Polyacrylatharz (B) glycidylgruppenhaltige Ester von am α-C-Atom verzweigten Carbonsäuren einpolymerisiert enthält.

4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es aliphatische und/oder cycloaliphatische Di- und/oder Polyisocyanate enthält.

5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es Isocyanate auf Basis Isophorondiisocyanat und/oder Hexamethylendiisocyanat und/oder mit den Hydroxylgruppen des Bindemittels unter Ether- und/oder Esterbildung vernetzende Komponenten auf Triazinbasis enthält.

6. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es die Polyesterkomponente (A) und die Polyacrylatkomponente (B) in solchen Mengen enthält, daß die Mischung aus

a) 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 70 Gew.-%, der Komponente (A) und

b) 60 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 30 Gew.-%, der Komponente (B) besteht,

wobei die Angaben jeweils bezogen sind auf den Festkörper der Harze und wobei die Summe der Gew.%-Angaben der Komponenten (A) und (B) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Lichtschutzmittel (L2) aminoetherfunktionalisierte, substituierte Piperdin-Derivate und/oder Lichtschutzmittel (L2) mit einem pK_B-Wert von mindestens 9,0, bevorzugt von mindestens 9,5, enthält.

8. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Lichtschutzmittel (L1) und/oder (L2) pro Molekül mindestens eine gegenüber dem Vernetzer reaktive Gruppe, insbesondere mindestens eine OH-Gruppe, aufweist.

9. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Lichtschutzmittel (L1) vom Benztriazol-Typ und/oder vom Triazin-Typ ist.

10. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Mischen und ggf. Dispergieren der einzelnen Bestandteile hergestellt werden.

11. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Decklack oder als Klarlack.

12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Beschichtung von Kunststoffen, insbesondere von Polycarbonat enthaltenden Kunststoffen.

13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12 zur Beschichtung von thermoplastischen, eingefärbten Kunststoffen oder Kunststoff-Blends.

14. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Beschichtungen mit einer guten Haftung auf Kunststoffen nach Feuchtebelastung und gleichzeitig guter Witterungsbeständigkeit und guter Kälteschlagzähigkeit.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ɔnal Application No
PCT/EP 99/07163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/40 C09D175/04

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)
IPC 7 C08G 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document. with indication. where appropriate. of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	DE 197 23 504 C (BASF COATINGS) 15 October 1998 (1998-10-15) the whole document	1-14
A	EP 0 653 468 A (HERBERTS) 17 May 1995 (1995-05-17) page 3, line 31 -page 5, line 43; claims 1-3,10; examples	1-11
A	WO 98 02495 A (BASF LACKE + FARBEN) 22 January 1998 (1998-01-22) page 3, line 14 -page 16, line 18; example 5	1
A	WO 96 34924 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 7 November 1996 (1996-11-07) page 2, line 5 -page 8, line 25; claim 1	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

ˢ 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
12 January 2000	21/01/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office. P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31–70) 340–3016	Bourgonje, A

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ɔnal Application No
PCT/EP 99/07163

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92 02590 A (BASF LACKE + FARBEN) 20 February 1992 (1992-02-20) page 3, line 14 -page 15, line 35; examples & DE 40 24 204 A cited in the application	1

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. ...nal Application No
PCT/EP 99/07163

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19723504 C	15-10-1998	WO 9855526 A	10-12-1998
EP 653468 A	17-05-1995	DE 4338703 C	27-07-1995
		DE 4405042 A	24-08-1995
		CA 2135412 A	13-05-1995
		JP 7188603 A	25-07-1995
		AT 165377 T	15-05-1998
		DE 59501947 D	28-05-1998
		EP 0668304 A	23-08-1995
		ES 2116000 T	01-07-1998
		JP 7258381 A	09-10-1995
		US 5466860 A	14-11-1995
WO 9802495 A	22-01-1998	JP 10025449 A	27-01-1998
		CA 2258302 A	22-01-1998
		EP 0935642 A	18-08-1999
WO 9634924 A	07-11-1996	AU 5632996 A	21-11-1996
		BR 9608425 A	30-03-1999
		CA 2219887 A	07-11-1996
		EP 0824573 A	25-02-1998
		JP 11506477 T	08-06-1999
WO 9202590 A	20-02-1992	DE 4024204 A	06-02-1992
		AT 115171 T	15-12-1994
		CA 2087338 A	01-02-1992
		DE 59103830 D	19-01-1995
		DK 541604 T	08-05-1995
		EP 0541604 A	19-05-1993
		ES 2067946 T	01-04-1995
		JP 7033496 B	12-04-1995
		US 5326820 A	05-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07163

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/40 C09D175/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie °	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	DE 197 23 504 C (BASF COATINGS) 15. Oktober 1998 (1998-10-15) das ganze Dokument ---	1-14
A	EP 0 653 468 A (HERBERTS) 17. Mai 1995 (1995-05-17) Seite 3, Zeile 31 -Seite 5, Zeile 43; Ansprüche 1-3,10; Beispiele ---	1-11
A	WO 98 02495 A (BASF LACKE + FARBEN) 22. Januar 1998 (1998-01-22) Seite 3, Zeile 14 -Seite 16, Zeile 18; Beispiel 5 ---	1
A	WO 96 34924 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 7. November 1996 (1996-11-07) Seite 2, Zeile 5 -Seite 8, Zeile 25; Anspruch 1 --- -/--	1

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Januar 2000	21/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bourgonje, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07163

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 92 02590 A (BASF LACKE + FARBEN) 20. Februar 1992 (1992-02-20) Seite 3, Zeile 14 -Seite 15, Zeile 35; Beispiele & DE 40 24 204 A in der Anmeldung erwähnt -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07163

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19723504 C	15-10-1998	WO 9855526 A	10-12-1998
EP 653468 A	17-05-1995	DE 4338703 C	27-07-1995
		DE 4405042 A	24-08-1995
		CA 2135412 A	13-05-1995
		JP 7188603 A	25-07-1995
		AT 165377 T	15-05-1998
		DE 59501947 D	28-05-1998
		EP 0668304 A	23-08-1995
		ES 2116000 T	01-07-1998
		JP 7258381 A	09-10-1995
		US 5466860 A	14-11-1995
WO 9802495 A	22-01-1998	JP 10025449 A	27-01-1998
		CA 2258302 A	22-01-1998
		EP 0935642 A	18-08-1999
WO 9634924 A	07-11-1996	AU 5632996 A	21-11-1996
		BR 9608425 A	30-03-1999
		CA 2219887 A	07-11-1996
		EP 0824573 A	25-02-1998
		JP 11506477 T	08-06-1999
WO 9202590 A	20-02-1992	DE 4024204 A	06-02-1992
		AT 115171 T	15-12-1994
		CA 2087338 A	01-02-1992
		DE 59103830 D	19-01-1995
		DK 541604 T	08-05-1995
		EP 0541604 A	19-05-1993
		ES 2067946 T	01-04-1995
		JP 7033496 B	12-04-1995
		US 5326820 A	05-07-1994