

(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
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/16243 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 201/06, 7/00 (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08033 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 17. August 2000 (17.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 40 855.6 27. August 1999 (27.08.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfener Weg 44, 48153 Münster (DE). MANGELS, Ines [DE/DE]; Pinienweg 21, 48165 Münster (DE). MIKOLAJETZ, Dunja [DE/DE]; Lange Kuhle 71, 48163 Münster (DE). MÖLLMANN, Margret [DE/DE]; Karl-Immermann-Str. 14, 48165 Münster (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

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

(54) Title: SOLVENT-CONTAINING COATING MATERIAL AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: LÖSEMITTELHALTIGER BESCHICHTUNGSSTOFF UND SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a solvent-containing coating material that contains 5 to 70 % by weight, based on the solid content of the coating material, of at least one mixture of substances (A). Said mixture of substances is obtained by copolymerizing in at least one hydroxy-group containing reactive diluent a mixture (A1) of olefinically unsaturated monomers that contain a1) 1 to 90 % by weight, based on mixture (A1), of at least one cycloaliphatic monomer and a2) 0 to 90 % by weight, based on mixture (A1), of at least one hydroxy-group containing monomer. The amounts of the olefinically unsaturated monomers add up to 100 % by weight. The coating material further contains 5 to 70 % by weight, based on the solid content of the coating material, of at least one hydroxy-group containing polyaddition resin (polyadduct) (B) with an average molecular weight of 800 to 3.500 and 5 to 70 % by weight, based on the solid content of the coating material, of at least one cross-linking agent (C) for thermally cross-linking the material. The components (A), (B) and (C) add up to 100 % by weight.

(57) Zusammenfassung: Lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff, enthaltend 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, mindestens eines Stoffgemischs (A), herstellbar, indem man eine Mischung (A1) aus olefinisch ungesättigten Monomeren, enthaltend a1) 1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Mischung (A1), mindestens eines cycloaliphatischen Monomeren und a2) 0 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Mischung (A1), mindestens eines Hydroxylgruppenhaltigen Monomeren, wobei sich die Mengen der olefinisch ungesättigten Monomeren zu 100 Gew.-% addieren, in mindestens einem Hydroxylgruppenhaltigen Reaktivverdünner copolymerisiert; 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, mindestens eines Hydroxylgruppenhaltigen Polyadditionsharzes (Polyaddukt) (B) eines zahlenmittleren Molekulargewichts M_n von 800 bis 3.500 sowie 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, mindestens eines Vernetzungsmittels (C) für die thermische Vernetzung; wobei sich die Mengen der Bestandteile (A), (B) und (C) zu 100 Gew.-% addieren.



WO 01/16243 A1

Lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen lösemittelhaltigen Beschichtungsstoff. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen lösemittelhaltigen Beschichtungsstoffs in der Automobil- und -reparaturlackierung, der industriellen Lackierung, inclusive Coil Coating, Container Coating und die Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, der Kunststofflackierung und der Möbellackierung. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen lösemittelhaltigen Beschichtungsstoffs für die Herstellung neuer ein- oder mehrschichtiger klarer oder farb- und/oder effektgebender Lackierungen. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung Kraftfahrzeugkarosserien, industrielle Bauteile und Fertigprodukte, inklusive Coils, Container und elektrotechnische Bauteile, Formteile aus Kunststoff und Möbel, die mindestens eine dieser neuen Lackierungen aufweisen.

15 Sogenannte konventionelle Beschichtungsstoffe, d. h. lösemittelhaltige Beschichtungsstoffe, sind trotz aller Versuche, sie durch lösemittelfreie Beschichtungsstoffe zu ersetzen, für viele Anwendungszwecke nach wie vor unentbehrlich. Aus Gründen des Umweltschutzes und des sicherheitstechnischen Aufwands sind indes Hersteller und Anwender lösemittelhaltiger Beschichtungsstoffe bestrebt, den Anteil der Lösemittel an den Beschichtungsstoffen weiter abzusenken, d. h., hohe Feststoffgehalte zu erzielen. Von der Fachwelt werden solche Beschichtungsstoffe mit einem hohen Feststoffgehalt auch als „High-Solid-Lacke“ bezeichnet.

25 Die Formulierung von High-Solid-Lacken ist insbesondere bei den technologisch bedeutsamen Zweikomponentenlacken, die bekanntermaßen über Polyisocyanate vernetzt werden, schwierig. So führen hohe Feststoffgehalte zu einer unerwünscht hohen Viskosität der Beschichtungsstoffe, die die Spritzapplikation erschwert, wenn

nicht gar verhindert. Werden andererseits nur niedermolekulare und damit niedrigviskose Bestandteile verwendet, werden zumeist Beschichtungen mit einem unzureichenden Eigenschaftsprofil erhalten. Generell senkt der hohe Festkörpergehalt die Verarbeitungszeit solcher Beschichtungsstoffe in einem unerwünschten Ausmaß
5 ab.

Dem konnte bis zu einem gewissen Grade durch die Verwendung von Reaktiverdünnern abgeholfen werden. Bei einem Reaktiverdünnern handelt sich um ein reaktives Verdünnungsmittel oder Lösemittel, welches gemäß der Definition nach
10 DIN 55945: 1996-09 bei der Filmbildung durch chemische Reaktion Bestandteil des Bindemittels wird. Bei der Verwendung üblicher und bekannter Reaktiverdünnern beispielsweise in Beschichtungsstoffen können jedoch zusätzliche Probleme auftreten, wie die Anlösung weiterer Lackschichten bei der Applikation oder die Erniedrigung der Thermostabilität und der Lichtstabilität. Außerdem stellt die Zugabe
15 von Reaktiverdünnern zu den Beschichtungsstoffen einen zusätzlichen Verfahrensschritt dar, was im Hinblick auf die Verfahrensökonomie grundsätzlich von Nachteil ist.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, High-Solid-Lacke zu formulieren, die den stetig
20 wachsenden technologischen Ansprüchen gerecht werden sollten.

So gehen aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 638 591 hydroxylgruppenhaltige Copolymerisate mit besonders niedriger Viskosität hervor, die durch radikalische Copolymerisation von Mischungen olefinisch ungesättigter Monomere, die
25 cycloaliphatische Monomere enthalten, erhältlich sind. Die in den Copolymerisaten enthaltenen Hydroxylgruppen sind sterisch weniger gut zugänglich, so daß zwar eine längere Verarbeitbarkeit der betreffenden Zweikomponentenlacke resultiert, was jedoch durch eine Verlangsamung der Vernetzungsreaktion erkauft werden muß.

Die europäische Patentschrift EP-A-0 819 710 beschreibt Beschichtungsstoffe, insbesondere Zweikomponentenlacke, auf der Basis von Pffropfmischpolymerisaten und Polyisocyanaten. Die Pffropfmischpolymerisate wiederum basieren auf funktionalisierten Polyolefinen und Monoepoxiden und werden vorzugsweise bei hohen Temperaturen (150 bis 220 °C) hergestellt. Die Beschichtungsstoffe liefern jedoch Lackierungen, die hinsichtlich ihres Glanzes, ihrer Säurebeständigkeit, ihrer Kratzfestigkeit und ihres Verlaufs zu wünschen übrig lassen.

Die internationale Patentanmeldung WO 97/30099 beschreibt High-Solid-Lacke, die Aldimine und/oder Ketimine als Reaktivverdünner und Polyester mit sekundären Hydroxylgruppen als Bindemittel enthalten. Diese Beschichtungsstoffe liefern gute Lackierungen, indes müssen die Verarbeitungszeiten und die Einbrennbedingungen sehr genau eingehalten werden.

Des weiteren beschreibt die internationale Patentanmeldung WO 96/20968 High-Solid-Lacke, die hydroxyfunktionelle Copolymerisate und Oligoester, die durch die Umsetzung mindestens einer verzweigten Polycarbonsäure mit mindestens einem Monoepoxyester und/oder durch die Umsetzung eines Polyols mit einem Carbonsäureanhydrid und die Umsetzung des resultierenden Zwischenprodukts mit einem Epoxid herstellbar sind. Auch die mit diesen bekannten Beschichtungsstoffen hergestellten Lackierungen müssen hinsichtlich ihres Glanzes, ihrer Säurebeständigkeit, ihrer Kratzfestigkeit und ihres Verlaufs weiter verbessert werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue lösemittelhaltige Beschichtungsstoffe zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern bei einem hohen Feststoffgehalt eine niedrige Viskosität, eine allen Anwendungszwecken gerecht werdende Verarbeitungszeit, eine hohe Verarbeitungssicherheit, Standsicherheit sowie Kochersicherheit aufweisen. Die hiermit hergestellten neuen Beschichtungen, insbesondere die neuen ein- und

mehrschichtigen klaren oder farb- und/oder effektgebenden Lackierungen, sollen ein ausgewogenes, sehr gutes Eigenschaftsprofil aufweisen und hinsichtlich ihres Glanzes, ihrer Säurebeständigkeit, ihrer Kratzfestigkeit und ihres Verlaufs allen Anforderungen des Marktes genügen. Darüber hinaus sollen die neuen
5 Klarlackierungen sehr gut auf aus Wasserbasislacken hergestellten Basislackierungen haften und ein sehr gutes Reflow-Verhalten aufweisen.

Demgemäß wurde der neue lösemittelhaltige Beschichtungsstoff gefunden, der die folgenden Bestandteile enthält:

10

A) 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, mindestens eines Stoffgemischs, herstellbar, indem man

A1) eine Mischung aus olefinisch ungesättigten Monomeren, enthaltend

15

a1) 1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Mischung (A1), mindestens eines cycloaliphatischen Monomeren und

a2) 0 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Mischung (A1), mindestens
20 eines hydroxylgruppenhaltigen Monomeren,

wobei sich die Mengen der olefinisch ungesättigten Monomeren zu 100 Gew.-% addieren,

25

in mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Reaktivverdünner copolymerisiert;

B) 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, mindestens eines hydroxylgruppenhaltigen Polyadditionsharzes (Polyaddukt)

eines zahlenmittleren Molekulargewichts M_n von 800 bis 3.500 und einer Viskosität (gemessen an einer 80 %igen Lösung in Butylacetat) von <80 dPas sowie

- 5 C) 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, mindestens eines Vernetzungsmittels für die thermische Vernetzung;

wobei sich die Mengen der Bestandteile (A), (B) und (C) zu 100 Gew.-% addieren.

- 10 Im folgenden wird der neue lösemittelhaltige Beschichtungsstoff als „erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff“ bezeichnet.

Außerdem wurde die neuen ein- und mehrschichtigen klaren oder farb- und/oder effektgebenden Lackierungen gefunden, die unter Verwendung der
15 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe erhältlich sind und im folgenden zusammenfassend als „erfindungsgemäße Lackierungen“ bezeichnet werden.

Nicht zuletzt wurden die neuen Kraftfahrzeugkarosserien, industriellen Bauteile und Fertigprodukte, inklusive Coils, Container und elektrotechnische Bauteile, Formteile
20 aus Kunststoff und Möbel gefunden, welche mindestens eine erfindungsgemäße Lackierung aufweisen im folgenden zusammenfassend als „erfindungsgemäße Substrate“ bezeichnet werden.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann
25 nicht vorhersehbar, daß die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff sogar bei einem Feststoffgehalt von mehr als 70 Gew.-% nach wie vor für die Spritzapplikation sehr gut geeignet war und dabei sogar eine Verarbeitungszeit von mehr als zwei Stunden

aufwies. Des weiteren überraschte, daß die erfindungsgemäße Klarlackierung in farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, die nach dem vorteilhaften Naß-in-naß-Verfahren hergestellt worden waren, hervorragend auf den aus Wasserbasislacken hergestellten Basislackierungen haftete und dabei ein sehr gutes
5 Reflow-Verhalten aufwies.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist ein Einkomponentensystem oder ein Zwei- Mehrkomponentensystem.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Einkomponentensystem ein Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem das Bindemittel und das Vernetzungsmittel nebeneinander, d.h. in einer Komponente, vorliegen. Voraussetzung hierfür ist, daß die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung miteinander vernetzen.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Zwei- oder Mehrkomponentensystem ein Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem insbesondere das Bindemittel und das Vernetzungsmittel getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vorliegen, die erst kurz vor der Applikation zusammengegeben
20 werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn Bindemittel und Vernetzungsmittel bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren. Beschichtungsstoffe dieser Art werden vor allem zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate, insbesondere in der Autoreparaturlackierung, angewandt.

25 Vorzugsweise ist mit der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ein Zweikomponentensystem.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff wird je nach Pigmentierung zur Herstellung transparenter Klarlackierungen und/oder zur Herstellung farb- und/oder

effektgebender Basislackierungen verwendet. Besonders bevorzugt wird er zur Herstellung von Klarlackierungen, insbesondere im Rahmen des Naß-in-naß-Verfahrens oder der Autoreparaturlackierung angewandt.

- 5 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist thermisch härtend oder er wird thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet (Dual Cure). In letzterem Falle enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff übliche und bekannte Bestandteile die mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können.
- 10 Unter aktinischer Strahlung ist elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht oder UV-Licht, insbesondere aber UV-Licht, sowie Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

Der erste wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist das
15 Stoffgemisch (A).

Das Stoffgemisch (A) ist fest oder flüssig. Vorzugsweise ist es bei Raumtemperatur flüssig. Es ist in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von 5 bis 70, vorzugsweise 10 bis 65, bevorzugt 12 bis 60, besonders bevorzugt 15 bis 55 und
20 insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, enthalten.

Das Stoffgemisch (A) ist herstellbar, indem man eine Mischung (A1) aus olefinisch ungesättigten Monomeren (a) in mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen
25 Reaktivverdünner copolymerisiert.

Die Mischung (A1) enthält, jeweils bezogen auf die Mischung, 1 bis 90, vorzugsweise 2 bis 80, bevorzugt 3 bis 70, besonders bevorzugt 4 bis 60 und insbesondere 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines cycloaliphatischen Monomeren (a1).

Das cycloaliphatische Monomere (a1) ist hydroxylgruppenhaltig mit mindestens einer Hydroxylgruppe pro Molekül oder hydroxylgruppenfrei. Die cycloaliphatischen Monomeren (a1) können allen Monomerklassen entstammen, solange sie eine cycloaliphatische Struktureinheit aufweisen. Beispiele geeigneter Monomerklassen sind cycloaliphatische Ester oder Amide von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure; sowie cycloaliphatische Vinylester, Vinylether, N-Vinylamide, Allylester, Allylether oder Cycloolefine wie Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien. Von diesen sind die cycloaliphatischen Ester und Amide von alpha, beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren besonders vorteilhaft und werden deshalb bevorzugt verwendet. Beispiele ganz besonders vorteilhafter Monomere (a1) dieser Art sind Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat oder -crotonat oder 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat und/oder -monocrotonat; N-Cyclohexyl- oder N,N-Cyclohexyl-methylamide der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Des weiteren können höherfunktionelle cycloaliphatische Monomere (a1) wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanoldiacrylat, -dimethacrylat, -diethacrylat und/oder -dicrotonat in untergeordneten Mengen mit verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der resultierenden Copolymerisate führen.

Zusätzlich zu den hydroxylgruppenhaltigen cycloaliphatischen Monomeren (a1) kann die Mischung (A1), jeweils bezogen auf die Mischung, bis zu 90, vorzugsweise bis zu 80, bevorzugt bis zu 70, besonders bevorzugt bis zu 60 und insbesondere bis zu 50

Gew.-% eines sonstigen hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a2) mit mindestens einer Hydroxylgruppe pro Molekül enthalten. Die hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a2) entstammen den vorstehend genannten Monomerklassen. Beispiele besonders gut geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Monomere (a2) sind

5 Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe

10 bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; oder Methylpropanediolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und

15 diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Diese höherfunktionellen Monomere (a2) werden in untergeordneten Mengen angewandt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche

20 Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der resultierenden Copolymerisate führen. Sofern verwendet, beträgt der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether hierbei 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats eingesetzten Monomeren (a). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung

25 der Copolymerisate eingesetzten Monomeren (a), Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Copolymerisat zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere (a2), insbesondere aber anteilmäßig in

Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a2), eingesetzt werden.

Darüber hinaus kann die Mischung (A1) weitere mit den vorstehend beschriebenen
5 Monomeren (a1) und (a2) copolymerisierbare Monomere (a) enthalten.

Beispiele geeigneter weiterer copolymerisierbarer Monomere (a) sind

Monomere (a3):

10 (Meth)Acrylsäurealkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem
15 Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -
cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol- oder Hexan-1,6-diol-
20 di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

25

Monomere (a4):

Monomere mit mindestens einer Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül, insbesondere Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül

verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Monomere (a4) verwendet werden. Als Monomere (a4) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und
5 Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

Monomere (a5):

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18
10 C-Atomen im Molekül. 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 Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder
15 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. Propylentriemer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich
20 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. Beispiele ganz besonders bevorzugter Vinylester sind die Vinylester der Versatic®-Säuren, die
25 unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen.

Monomere (a6):

Umsetzungsprodukte 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 Copolymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Monomer (a6) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen.

Monomere (a7):

- 15 - Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Butadien und/oder Isopren;
- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-(meth)acrylsäureamid,;
- 20 - Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- 25 - vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, alpha-Arylstyrole, insbesondere 1,1-Diphenylethylen, und/oder Vinyltoluol;

- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- 10 - Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder
- 15 Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

25 Von den Monomeren (a7) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol, in einer Menge von weniger als 15 Gew.-%, bezogen auf die Mischung (A1), eingesetzt.

Erfindungsgemäß ist es von ganz besonderem Vorteil, die Monomeren derart auszuwählen, daß hydroxylgruppenhaltige Copolymerisate resultieren, die

- vorzugsweise eine OHZ von 100 bis 250, bevorzugt 130 bis 210, vorzugsweise Säurezahlen von 0 bis 80, bevorzugt 0 bis 50, ganz besonders bevorzugt 0 bis 15, vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von -25 bis +80 °C, bevorzugt -20 bis +40 °C, und vorzugsweise zahlenmittlere Molekulargewichte von 1.500 bis 30.000, 5 bevorzugt 1.500 bis 15.000, ganz besonders bevorzugt 1.500 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard) aufweisen. Ganz besondere Vorteile resultieren, wenn die Monomeren derart ausgewählt werden, daß als Copolymerisate Polyacrylatharze resultieren.
- 10 Die Glasübergangstemperatur T_g der Copolymerisate wird durch Art und Menge der eingesetzten Monomere (a1) und gegebenenfalls (a2) sowie gegebenenfalls (a3), (a4), (a5), (a6) und/oder (a7) bestimmt. Die Auswahl der Monomeren kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der die Glasübergangstemperaturen T_g von Copolymerisaten, insbesondere 15 Polyacrylatharzen, näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

$$1/T_g = \sum_{n=1}^{n=x} W_n / T_{g_n}; \quad \sum_n W_n = 1$$

- T_g = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes
 W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers
 T_{g_n} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer
 10 x = Anzahl der verschiedenen Monomeren

Maßnahmen zur Steuerung des Molekulargewichtes (z.B. Auswahl entsprechender Polymerisationsinitiatoren, Einsatz von Kettenübertragungsmitteln usw.) gehören zum Fachwissen des Durchschnittsfachmanns und müssen hier nicht näher erläutert
 15 werden.

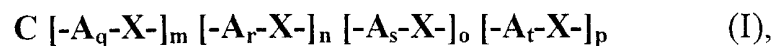
Für die vorliegende Erfindung ist es wesentlich, daß die vorstehend beschriebenen Monomere in mindestens einem Reaktiverdünner für thermisch härtbare reaktive Beschichtungsstoffe (co)polymerisiert werden.

20 Erfindungsgemäß kommen alle Reaktiverdünner als Reaktionsmedium in Betracht, welche bei den bekannten Vernetzungsreaktionen, die in den entsprechenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen ablaufen, in das Bindemittel eingebaut werden und welche die Copolymerisation der Monomeren nicht be- oder gar
 25 verhindern. Der Fachmann kann daher die jeweils geeigneten Reaktiverdünner mit Hilfe seines allgemeinen Fachwissens, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche, auswählen.

Erfindungsgemäß sind diejenigen Reaktiverdünner von Vorteil, welche an der Vernetzung hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen mit Verbindungen, welche gegenüber Hydroxylgruppen reaktive funktionelle Gruppen tragen, teilnehmen.

- 5 Demgemäß enthalten die erfindungsgemäß besonders bevorzugten Reaktiverdünner Hydroxylgruppen.

Beispiele erfindungsgemäß besonders bevorzugter Reaktiverdünner sind hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet
 10 von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin und/oder Ditrिमethyloläthan, oder einer tetrafunktionellen Zentralgruppe der allgemeinen Formel I,



- 15 worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

$m + n + o + p = 4$; mit

$m =$ eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

n, o und $p = 0$ oder eine ganze Zahl von 1 bis 3;

20

q, r, s und $t =$ eine ganze Zahl von 1 bis 5, wobei $q \geq r, s, t$, insbesondere $q > r, s, t$;

$X =$ -O-, -S- oder -NH-;

25 $A =$ -CR₂-;

mit $R =$ -H, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂, C₁-C₃-Alkyl- oder -Haloalkyl- oder C₁-C₃-Alkoxyrest oder - für q, r, s und/oder $t =$ mindestens 2 - $R =$ ein C₂-C₄-Alkandiyl-

und/oder -Oxaalkandiylrest, welcher 2 bis 5 Kohlenstoffatome und/oder ein Sauerstoffatom -O-, welches 3 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes -A- überbrückt, aufweist.

5

Unter dem Begriff „abgeleitet“ ist hierbei die gedankliche Abstraktion der Wasserstoffatome von den Hydroxylgruppen der Tetrole zu verstehen.

Erfindungsgemäß sind die Zentralgruppen I von Vorteil und werden deshalb
10 besonders bevorzugt verwendet.

In der allgemeinen Formel I bezeichnen die Indizes q, r, s und t ganze Zahlen von 1 bis 5. Hierbei kann der Index q gleich den Indizes r, s und t sein. Unter dieser Rahmenbedingung resultieren symmetrische Zentralgruppen I.

15

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender symmetrischer Zentralgruppen I leiten sich ab von symmetrischen Tetrolen wie Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan oder Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan.

20 Erfindungsgemäß sind Zentralgruppen I, worin der Index q größer als die Indizes r, s und t ist und daher einen Wert von mindestens 2 hat, von Vorteil und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet. Unter dieser Rahmenbedingung resultieren asymmetrische Zentralgruppen I.

25 In der allgemeinen Formel I addieren sich dann die Indizes m, n, o und p auf 4. Der Index m ist stets größer als 0 und steht für eine ganze Zahl von 1 bis 3, insbesondere für 1.

Die Indizes n, o und p haben unter Beachtung der vorstehenden Randbedingung den Wert 0 oder stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 3. Dies bedeutet, daß nicht jeder dieser Indizes den Wert 0 annehmen kann.

5 Erfindungsgemäß sind folgende Wertekombinationen der Indizes von Vorteil:

$m = 1$ und $n, o, p = 1$;

$m = 1, n = 2, o, p = 1$;

$m = 1, n = 2, o = 1$ und $p = 0$;

10 $m = 1, n = 3, o, p = 0$;

$m = 2, n = 1, o = 1$ und $p = 0$;

$m = 2, n = 2$ und $o, p = 0$;

15 $m = 3, n = 1$ und $o, p = 0$.

Von diesen sind die Zahlenkombinationen von besonderem Vorteil, in denen $m = 1$.

Erfindungsgemäß sind folgende Zahlenkombinationen der Indizes von Vorteil:

20

$q = 2, r, s$ und/oder $t = 1$;

$q = 3, r, s$ und/oder $t = 1$ und/oder 2 ;

$q = 4, r, s$ und/oder $t = 1, 2$ und/oder 3 ;

$q = 5, r, s$ und/oder $t = 1, 2, 3$ und/oder 4 .

25

Die Variable -X- in der allgemeinen Formel I bezeichnet zweiwertige Sauerstoffatome -O- oder Schwefelatome -S- oder eine sekundäre Aminogruppe -NH-. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn -X- für -O- steht.

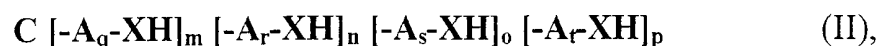
Die Variable -A- in der Formel I bedeutet einen zweibindigen Rest -CR₂-.

Der Rest R steht hierin für Wasserstoffatome -H, Fluoratome -F, Chloratome -Cl, Bromatome -Br, Nitrilgruppen -CN, Nitrogruppen -NO₂, C₁-C₃-Alkyl- oder -
 5 Haloalkylgruppen oder C₁-C₃-Alkoxygruppen. Beispiele geeigneter Gruppen dieser Art sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Trifluormethyl-, Trichlormethyl-, Perfluorethyl-, Perfluorpropyl-, Methoxy-, Ethoxy- oder Propoxygruppen.

Erfindungsgemäß von Vorteil sind Wasserstoffatome oder Methylgruppen, welche
 10 daher bevorzugt verwendet werden. Insbesondere werden Wasserstoffatome verwendet. Bei den erfindungsgemäß besonders bevorzugten Variablen -A- handelt es sich demnach um Methylengruppen.

Steht in der allgemeinen Formel I mindestens einer der Indices q, r, s und/oder t
 15 mindestens für die Zahl 2 kann der Rest R auch für einen C₂-C₄-Alkandiyl- und/oder Oxaalkandiylrest stehen, welcher 2 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes -A- cyclisch überbrückt. Der Rest -R- kann indes auch für ein Sauerstoffatom -O- stehen, welches 3 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes -A- cyclisch überbrückt. Hierdurch werden Cyclopentan-1,2- oder -1,3-diyl-Gruppen, Tetrahydrofuran-2,3-, -2,4-, -2,5-
 20 oder -3,4-diyl-Gruppen, Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diyl-Gruppen oder Tetrahydropyran-2,3-, 2,4-, 2,5- oder 2,6-diylgruppen, indes keine Epoxidgruppen, gebildet.

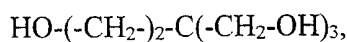
Beispiele erfindungsgemäß ganz besonders vorteilhafter Zentralgruppen I leiten sich
 25 von den nachstehend beschriebenen Tetrolen der allgemeinen Formel II ab:



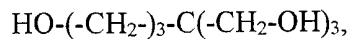
In der allgemeinen Formel II haben die Indizes und die Variablen dieselbe Bedeutung wie vorstehend bei der allgemeinen Formel I angegeben. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil, wenn die Variable X ein Sauerstoffatom -O- darstellt.

5 Demgemäß sind für die Herstellung der Zentralgruppe I bzw. der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen die Tetrole der allgemeinen Formel II von besonderem Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet. Im folgenden werden sie der Kürze halber als „Tetrole II“ bezeichnet.

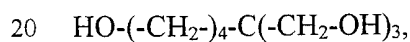
10 Beispiele ganz besonders gut geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Tetrole II sind die symmetrischen Tetrole Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan oder Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder die asymmetrischen Tetrole (II1) bis (II10):



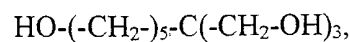
15 (II1)



(II2)

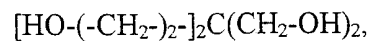


(II3)

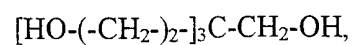


(II4)

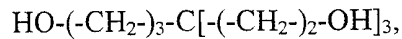
25



(II5)

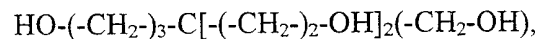


(II6)

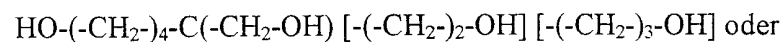


(II7)

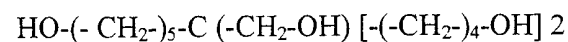
5



(II8)



10 (II9)



(II10).

15 Von diesen ist das Tretrol (II1) (2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4); Homopentaerythrit) besonders hervorzuheben, weil es den erfindungsgemäß zu verwendenden Reaktivverdünnern und damit den erfindungsgemäß zu verwendenden Stoffgemischen (A) ganz besonders vorteilhafte Eigenschaften vermittelt. Es wird deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

20

In den erfindungsgemäß besonders bevorzugten Reaktivverdünnern sind die vorstehend beschriebenen Variablen -X- über Abstandshaltergruppen mit jeweils einer Hydroxylgruppe verbunden. Dies gilt sinngemäß auch für die Zentralgruppen, welche sich von den Tetrolen Ditrिमethylolpropan, Diglycerin oder
25 Ditrिमethyloläthan ableiten, deren Sauerstoffatome der Variablen -X- entsprechen. Die nachfolgende Beschreibung der Abstandshaltergruppen gilt daher auch für diese von den Zentralgruppen I verschiedenen Zentralgruppen.

Erfindungsgemäß sind als Abstandshaltergruppen alle zweibindigen organischen Reste R¹ geeignet.

Beispiele geeigneter zweibindigen Reste R¹ leiten sich von mindestens einer der
5 folgenden organischen Verbindungen ab:

- Substituierte und unsubstituierte, kein oder mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Ring enthaltende, lineare oder verzweigte Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Alkylcycloalkane, Alkylcycloalkene,
10 Alkenylcycloalkane oder Alkenylcycloalkene;
 - substituierte und unsubstituierte Aromaten oder Heteroaromaten; sowie
 - Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-,
15 Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenyl-
substituierte Aromaten oder Heteroaromaten, deren Substituenten substituiert oder unsubstituiert sind und kein oder mindestens ein Heteroatom in ihrer Kette und/oder ihrem Ring enthalten.
- 20 Beispiele geeigneter Heteroatome sind Sauerstoff -, Stickstoff -, Bor -, Silizium-, Schwefel- oder Phosphoratome.

Beispiele geeigneter Aromaten sind Benzol und Naphthalin.

25 Beispiele geeigneter Heteroaromaten sind Thiophen, Pyridin oder Triazin.

Beispiele geeigneter Alkane sind solche mit 2 bis 20 C-Atomen im Molekül wie Ethan, Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Neopentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Nonan, Dodecan, Hexadecan oder Eicosan.

Beispiele geeigneter Alkene sind Ethylen und Propylen.

Beispiele geeigneter Cycloalkane sind Cyclopentan und Cyclohexan.

5

Beispiele geeigneter Cycloalkene sind Cyclopenten und Cyclohexen.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkane sind Methylcyclopentan und Methylcyclohexan.

10

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkene sind Methylcyclopenten und Methylcyclohexen.

Beispiele geeigneter Alkenylcycloalkane sind Allyl- und Vinylcyclopentan und Allyl- und Vinylcyclohexan.

15

Beispiele geeigneter Alkenylcycloalkene sind Vinylcyclopenten und Vinylcyclohexen.

20 Beispiele geeigneter Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenylsubstituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Vinyl, Allyl, Cyclohexyl, Cyclohexenyl, 4-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexenyl, 3-Allylcyclohexenyl oder 4-Vinylcyclohexenyl.

25

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Substituenten für die Reste R^1 sind alle organischen Reste, welche im wesentlichen inert sind, d. h., daß sie keine Reaktionen mit den Verbindungen eingehen, welche für den Aufbau der erfindungsgemäß besonders bevorzugten Reaktiverdünnern oder für deren weitere

Umsetzung verwendet werden, insbesondere Halogenatome, insbesondere Fluor- und Chloratome, Nitrogruppen, Nitrilgruppen oder Alkoxygruppen.

Die Abstandshaltergruppen sind insbesondere über Carbonylgruppen mit den
5 Zentralgruppen I oder den Zentralgruppen, welche sich von den anderen genannten Tetrolen ableiten, verbunden.

Beispiele von organischen Verbindungen, welche sich für die Herstellung dieser Abstandshaltergruppen besonders gut eignen, sind epsilon-Caprolacton,
10 Hexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Hexahydroterephthalsäure, Terephthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Oxalsäure, Malonsäure, Malonsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Adipinsäureanhydrid, Pimelinsäure,
15 Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Decan-, Undecan- oder Dodecandicarbonsäure. Von diesen sind epsilon-Caprolacton, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und Hexahydrophthalsäureanhydrid, insbesondere Hexahydrophthalsäureanhydrid, besonders gut geeignet und werden deswegen besonders bevorzugt verwendet.

20

Bei der Herstellung der besonders bevorzugten erfindungsgemäß zu verwendenden Reaktiverdünner werden die Tetrole II oder die anderen genannten Tetrolen mit den vorstehend genannten difunktionellen Verbindungen zu einem Zwischenprodukt umgesetzt, in das die Hydroxylgruppen eingeführt werden können.

25

Hierfür kommen alle organischen Verbindungen in Betracht, welche mit den Zwischenprodukten unter Bildung einer Hydroxylgruppe oder unter Erhalt einer Hydroxylgruppe reagieren können. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, eine

Verbindung zu verwenden, welche mit den Zwischenprodukten unter Bildung einer Hydroxylgruppe reagiert.

Beispiele gut geeigneter organischer Verbindungen dieser Art sind
5 epoxidgruppenhaltige, insbesondere glycidylgruppenhaltige, Verbindungen.

Beispiele gut geeigneter epoxidgruppenhaltiger, insbesondere glycidylgruppenhaltiger, Verbindungen sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, Glycidol, Glycidylether, insbesondere Aryl- und Alkylglycidylether,
10 oder Glycidylester, insbesondere die Glycidylester von tertiären, stark verzweigten, gesättigten Monocarbonsäuren, welche unter dem Handelsnamen Versatic®-Säuren von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden. Von diesen sind die Versatic®-Säureglycidylester ganz besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

15

Für die vorliegende Erfindung ist es wesentlich, daß die vorstehend beschriebenen Reaktivverdünner bei Raumtemperatur flüssig sind. Somit können entweder einzelne flüssige hyperverzweigte Verbindungen verwendet werden oder flüssige Gemische dieser Verbindungen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn hyperverzweigte
20 Verbindungen verwendet werden, welche wegen ihres hohen Molekulargewichts und/oder ihrer Symmetrie als einzelne Verbindungen fest sind. Der Fachmann kann daher die entsprechenden hyperverzweigten Verbindungen in einfacher Weise auswählen.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäß besonders bevorzugten Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperverzweigter und dendrimer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem

Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Weitere Beispiele erfindungsgemäß bevorzugter Reaktivverdünner sind die in der internationalen Patentanmeldung WO 96/20968 beschriebenen verzweigten Umsetzungserzeugnisse von verzweigten Polycarbonsäuren mit mindestens einem Monoepoxyester.

Weitere Beispiele erfindungsgemäß besonders bevorzugter Reaktivverdünner sind die cyclischen und/oder acyclischen C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxyl- oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe funktionalisiert sind, und der Kürze halber im folgenden als „funktionalisierte Alkane“ bezeichnet werden.

Die funktionalisierten Alkane leiten sich ab von verzweigten, cyclischen oder acyclischen Alkanen mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen, welche jeweils das Grundgerüst bilden.

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 9 Kohlenstoffatomen sind 2-Methyloctan, 4-Methyloctan, 2,3-Dimethyl-heptan, 3,4-Dimethyl-heptan, 2,6-Dimethyl-heptan, 3,5-Dimethyl-heptan, 2-Methyl-4-ethyl-hexan oder Isopropyl-cyclohexan.

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 10 Kohlenstoffatomen sind 4-Ethyloctan, 2,3,4,5-Tetramethyl-hexan, 2,3-Diethyl-hexan oder 1-Methyl-2-n-propyl-cyclohexan.

25

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 11 Kohlenstoffatomen sind 2,4,5,6-Tetramethyl-heptan oder 3-Methyl-6-ethyl-octan.

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 12 Kohlenstoffatomen sind 4-Methyl-7-ethyl-nonan, 4,5-Diethyl-octan, 1'-Ethyl-butyl-cyclohexan, 3,5-Diethyl-octan oder 2,4-Diethyl-octan.

- 5 Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 13 Kohlenstoffatomen sind 3,4-Dimethyl-5-ethyl-nonan oder 4,6-Dimethyl-5-ethyl-nonan.

Ein Beispiel eines geeigneten Alkans dieser Art mit 14 Kohlenstoffatomen ist 3,4-Dimethyl-7-ethyl-decan.

10

Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 15 Kohlenstoffatomen sind 3,6-Diethyl-undecan oder 3,6-Dimethyl-9-ethyl-undecan.

- 15 Beispiele geeigneter Alkane dieser Art mit 16 Kohlenstoffatomen sind 3,7-Diethyl-dodecan oder 4-Ethyl-6-isopropyl-undecan.

- Von diesen Grundgerüsten sind die Alkane mit 10 bis 14 und insbesondere 12 Kohlenstoffatomen besonders vorteilhaft und werden deshalb bevorzugt verwendet. Von diesen sind wiederum die Octanderivate, insbesondere die stellungsisomeren
20 Diethyloctandiole, ganz besonders vorteilhaft.

- Für die vorliegende Erfindung ist es wesentlich, daß die funktionalisierten Alkane, welche sich von diesen verzweigten, cyclischen oder acyclischen Alkanen als Grundgerüsten ableiten, bei Raumtemperatur flüssig sind. Somit können entweder
25 einzelne flüssige funktionalisierte Alkane verwendet werden oder flüssige Gemische dieser Verbindungen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn funktionalisierte Alkane verwendet werden, welche wegen ihrer hohen Anzahl an Kohlenstoffatomen im Alkan-Grundgerüst als einzelne Verbindungen fest sind. Der Fachmann kann

daher die entsprechenden funktionalisierten Alkane oder die Reaktivverdünner in einfacher Weise auswählen.

Für die Erfindung ist es außerdem wesentlich, daß die funktionalisierten Alkane einen
5 Siedepunkt von über 200, vorzugsweise 220 und insbesondere 240 °C aufweisen.
Darüberhinaus sollen sie eine niedrige Verdampfungsrate haben.

Erfindungsgemäß ist es außerdem von Vorteil, wenn die funktionalisierten Alkane acyclisch sind.

10

Die funktionalisierten Alkane weisen primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen oder primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen und Thiolgruppen auf. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn primäre und sekundäre Gruppen dieser Art in einem funktionalisierten Alkan vorhanden sind.

15

Bei den funktionalisierten Alkanen handelt es sich demnach um Polyole oder um Polyol-polythiole, insbesondere aber Polyole. Diese Verbindungen können einzeln oder gemeinsam als Gemische verwendet werden. Besondere Vorteil ergeben sich, wenn die Polyole Diole und/oder Triole, insbesondere aber Diole sind. Sie werden deshalb
20 ganz besonders bevorzugt verwendet.

Die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt zu verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiole enthalten eine lineare C₈-Kohlenstoffkette.

25 Bezüglich der beiden Ethylgruppen weist die C₈-Kohlenstoffkette das folgende Substitutionsmuster auf: 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 3,4, 3,5, 3,6 oder 4,5. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die beiden Ethylgruppen in 2,4-Stellung stehen, d. h., daß es sich um 2,4-Diethyloctandiole handelt.

Bezüglich der beiden Hydroxylgruppen weist die C₈-Kohlenstoffkette das folgende Substitutionsmuster auf: 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 4,5, 4,6, 4,8, 5,6, 5,7, 5,8, 6,7, 6,8 oder 7,8. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die beiden Hydroxylgruppen in 1,5-Stellung stehen, d. h.,
 5 daß es sich um Diethyloctan-1,5-diole handelt.

Die beiden Substitutionsmuster werden in beliebiger Weise miteinander kombiniert, d. h., daß es sich bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Diethyloctandiolen um

10 2,3-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

15 2,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

20 2,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

25 2,6-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

2,7-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

3,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -
2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -
6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

5 3,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -
2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -
6,7-, -6,8- oder -7,8-diol,

3,6-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -
10 2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -
6,7-, -6,8- oder -7,8-diol oder um

4,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -
2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -
15 6,7-, -6,8- oder -7,8-diol

handelt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden stellungsisomeren Diethyloctandiole können
20 als einzelne Verbindungen oder als Gemische von zwei oder mehr Diethyloctandiolen
für die Herstellung der erfindungsgemäßen Oligomeren und Polymeren verwendet
werden.

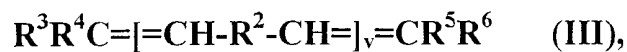
Besondere Vorteile resultieren aus der Verwendung von 2,4-Diethyloctan-1,5-diol.

25

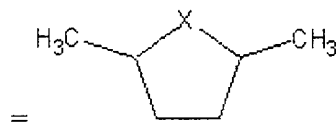
Die vorstehend beschriebenen Reaktiverdünner sind an sich bekannte Verbindungen
und können mit Hilfe üblicher und bekannter Synthesemethoden der Organischen
Chemie wie die basenkatalysierte Aldolkondensation hergestellt werden oder sie

fallen als Nebenprodukte chemischer Großsynthesen wie der Herstellung von 2-Ethyl-hexanol an.

Weitere Beispiele erfindungsgemäß besonders bevorzugter Reaktiverdünner werden
 5 erhalten, indem Oligomere der Formel III,



worin R^2 = $-(\text{-CH}_2\text{-})_w$,
 10 worin der Index w eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,
 oder



15

worin X = $-\text{CH}_2-$ oder ein Sauerstoffatom;

$\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ und
 20 R^6 unabhängig
 voneinander = Wasserstoffatome oder Alkyl; und

Index v = eine ganze Zahl von 1 bis 15;

25 hydroformyliert und die hierbei resultierenden aldehydgruppenhaltigen Produkte III zu den Polyolen III reduziert werden, welche gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydriert werden.

Der Index v in der Formel III steht für die Anzahl der zweiwertigen Reste R^2 , welche in die von cyclischen Olefinen wie beispielsweise Cyclopropan, Cyclopentan, Cyclobutan, Cyclohexan, Cycloheptan, Norbornen, 7-Oxanorbornen oder Cyclooctan abgeleiteten Oligomere I durch ringöffnende Metathesereaktion eingeführt wurden. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß einsetzbaren Oligomergemische III bei einem möglichst großen Anteil, wie z.B. mindestens 40 Gew.-% (ermittelt durch die Flächenintegration der Gaschromatogramme; Gerät: Hewlett Packard; Detektor: Flammenionisations-Detektor; Säule; DB 5,30 m x 0,32 mm, Belegung 1μ ;
10 Temperaturprogramm: 60°C 5 min, isotherm, Heizrate $10^\circ\text{C}/\text{min}$ Max: 300°C), einen Wert von $v > 1$ auf. Der Wert v und somit der Grad der ringöffnenden Metathese kann, wie weiter unten ausgeführt, durch die Aktivität des verwendeten Metathesekatalysators beeinflusst werden.

15 Die Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl, wobei der Ausdruck „Alkyl“ geradkettige und verzweigte Alkylgruppen umfaßt.

Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{15} -Alkyl-,
20 bevorzugt C_1 - C_{10} -Alkyl, insbesondere bevorzugt C_1 - C_5 -Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl,
25 Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-Methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, etc.

Der Verzweigungsgrad und die Anzahl der Kohlenstoffatome der endständigen Alkylreste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 hängen von der Struktur der acyclischen Monoolefine des verwendeten Kohlenwasserstoffgemisches und der Aktivität des Katalysators ab. Wie im folgenden genauer beschrieben wird, beeinflusst die Aktivität des Katalysators den Grad der Kreuzmetathese (Selbstmetathese) der acyclischen Olefine unter 5 Bildung strukturell neuer Olefine, in die sodann formal Cyclopenten im Sinne einer ringöffnenden Metathesepolymerisation inseriert wird.

Vorzugsweise werden Oligomergemische eingesetzt, die einen erhöhten Anteil am 10 Oligomeren mit nur einer terminalen Doppelbindung aufweisen. Das Oligomer wird vorzugsweise hergestellt, indem man ein cyclisches Monoolefin wie Cyclopropen, Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Norbornen oder 7-Oxanorbornen sowie acyclische Monoolefine enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisches aus der Erdölverarbeitung durch Cracken (C_5 -Schnitt) 15 in einer homogenen oder heterogenen Metathesereaktion umsetzt.

Die Metathesereaktion umfaßt formal

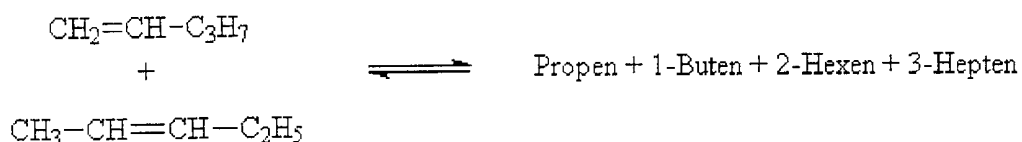
- a) die Disproportionierung der acyclischen Monoolefine des 20 Kohlenwasserstoffgemisches durch Kreuzmetathese,
- b) die Oligomerisation des cyclischen Monoolefins durch ringöffnende Metathese,
- 25 c) den Kettenabbruch durch Umsetzung der Oligomere aus b) mit einem acyclischen Olefin des Kohlenwasserstoffgemisches oder eines Produktes aus a),

wobei die Schritte a) und/oder b) und/oder c) mehrmals für sich alleine oder in Kombination durchlaufen werden können.

Schritt a)

5

Die Kreuzmetathese der acyclischen Monoolefine soll am Beispiel der Metathese von 1-Penten und 2-Penten erläutert werden:



10

Durch Kombination aus Kreuzmetathese verschiedener und Selbstmethathese gleicher acyclischer Olefine, wie z.B. der Selbstmetathese von 1-Penten zu Ethen und 4-Octen sowie durch mehrmaliges Durchlaufen dieser Reaktion werden eine Vielzahl von Monoolefinen mit unterschiedlicher Struktur und Kohlenstoffatomanzahl erhalten, die die Endgruppen der Oligomeren I bilden. Über den Anteil an Kreuzmetatheseprodukten, die mit steigender Aktivität des verwendeten Katalysators zunimmt, wird auch der Doppelbindungsanteil der Oligomeren beeinflusst. So wird z.B. bei der zuvor beschriebenen Selbstmethathese von 1-Penten Ethen freigesetzt, welches gegebenenfalls gasförmig entweichen kann, wobei ein Doppelbindungsäquivalent der Umsetzung entzogen wird. Gleichzeitig steigt der Anteil an Oligomeren ohne terminale Doppelbindungen. So wird in dem obigen Beispiel z.B. durch Insertion von cyclischem Monoolefin in 4-Octen ein Oligomer ohne terminale Doppelbindungen gebildet.

25 Schritt b)

Die durchschnittliche Anzahl an Insertionen des cyclischen Monoolefins in die wachsende Kette im Sinne einer ringöffnenden Metathesepolymerisation bestimmt das mittlere Molekulargewicht des gebildeten Oligomerengemisches III. Vorzugsweise werden durch das erfindungsgemäße Verfahren
5 Oligomerengemische I mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 274 g pro Mol gebildet, was einer durchschnittlichen Anzahl von drei Einheiten eines cyclischen Monoolefins pro Oligomer entspricht.

Schritt c)

10

Der Kettenabbruch erfolgt durch Umsetzung von Oligomeren, welches noch ein aktives Kettenende in Form eines Katalysatorkomplexes (Alkyliidenkomplexes) aufweist, mit einem acyclischen Olefin, wobei im Idealfall ein aktiver Katalysatorkomplex zurückgewonnen wird. Dabei kann das acyclische Olefin
15 unverändert aus dem ursprünglich zur Reaktion eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisch stammen oder zuvor in einer Kreuzmetathese nach Stufe a) modifiziert worden sein.

Das Verfahren eignet sich ganz allgemein zur Herstellung von Oligomeren III aus
20 Kohlenwasserstoffgemischen, die acyclische und cyclische Monoolefine enthalten. Monoolefine wie z.B. Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen, insbesondere Cyclopenten. Varianten dieses Verfahrens werden beispielsweise in dem Artikel von M. Schuster und S. Bleckert in Angewandte Chemie, 1997, Band 109, Seiten 2124 bis 2144, beschrieben.

25

Vorzugsweise wird ein bei der Erdölverarbeitung großtechnisch anfallendes Kohlenwasserstoffgemisch verwendet, das gewünschtenfalls zur Entfernung von Dienen zuvor einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen werden kann. Besonders geeignet für die Verwendung im vorliegenden Verfahren ist z.B. ein an gesättigten

und ungesättigten C₅-Kohlenwasserstoffen angereichertes Gemisch (C₅-Schnitt). Zur Gewinnung des C₅-Schnittes kann z.B. beim Steamcracken von Naphtha anfallendes Pyrolysebenzin zuerst einer Selektivhydrierung unterzogen werden, um die enthaltenen Diene und Acetylene selektiv in die entsprechenden Alkane und Alkene zu überführen und anschließend einer fraktionierten Destillation unterworfen werden, wobei zum einen der für weitere chemische Synthesen wichtige C₆-C₈-Schnitt, der die aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält, als auch der für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete C₅-Schnitt anfallen.

- 10 Der C₅-Schnitt weist im allgemeinen einen Gesamtolefingehalt von mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-% auf.

Geeignet sind dabei C₅-Kohlenwasserstoffgemische mit einem Cyclopentengesamtgehalt von mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 12 Gew.-%, und im allgemeinen nicht mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%.

Des weiteren weisen geeignete C₅-Kohlenwasserstoffgemische einen Anteil von Pentenisomeren an den acyclischen Monoolefinen von mindestens 70 -Gew.-% bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% auf.

Das Herstellungsverfahren kann auch als großtechnisch anfallender C₅-Schnitt mit einem Gesamtolefinanteil von z.B. 50 bis 60 Gew.-%, wie etwa 56 %, einem Cyclopentenanteil von z.B. 10 bis 20 Gew.-%, wie etwa 15 Gew.-% und einem Anteil an Pentenisomeren von z.B. 33 bis 43 Gew.-%, wie etwa 38 Gew.-%, wobei etwa 16 Gew.-% auf das n-Penten und etwa 22 Gew.-% auf isomere Pentene entfallen, ausgeführt werden.

Nach einer speziellen Ausführungsform wird bei dem Herstellungsverfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch verwendet, welches den C₅-Schnitt und eine acyclische C₄-Olefine enthaltende Erdölfraktion (Raffinat-2) umfaßt.

- 5 Nach einer anderen speziellen Ausführungsform des Herstellungsverfahrens wird ein Kohlenwasserstoffgemisch verwendet, welches den C₅-Schnitt und Ethen umfaßt. Dabei werden Oligomerengemische III mit einem erhöhten Doppelbindungsanteil erhalten. Dies wird zum einen durch Ethenolyse der im C₅-Schnitt enthaltenen acyclischen n- und iso-Pentene zu kürzerkettigen α -Olefinen, wie Propen und 1-
10 Buten, erreicht, die mit Cyclopenten in einer ringöffnenden Metathesereaktion unter Bildung von Oligomeren III mit jeweils einer terminalen Doppelbindung reagieren. In Gegenwart von Ethen wird auch die Selbstmetathese der acyclischen Olefine unter Bildung weiteren Ethens, wie z.B. die Selbstmetathese von 1-Penten zu Ethen und 4-
15 Octen, welches als Kettenabbruchreagenz zu Produkten ohne terminale Doppelbindungen führt, unterdrückt. Zum anderen wird eine weitere Erhöhung des Doppelbindungsanteils durch die Ethenolyse von Cyclopenten mit Ethen zu 1,6-Heptadien erzielt. Dabei entstehen Oligomerenfolgen, die jeweils über zwei terminale Doppelbindungen verfügen. Vorzugsweise resultieren bei einer Verwendung der so erhaltenen Oligomerengemische III mit erhöhtem
20 Doppelbindungsanteil zur Funktionalisierung Oligomerengemische III mit erhöhter Funktionalitätsdichte.

Geeignete Katalysatoren für die Metathese sind nach dem Stand der Technik bekannt und umfassen homogene und heterogene Katalysatorsysteme. Im allgemeinen
25 basieren die für das Herstellungsverfahren geeigneten Katalysatoren auf einem Übergangsmetall der 6., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems, wobei vorzugsweise Katalysatoren auf Basis von Mo, W, Re und Ru verwendet werden.

Geeignete homogene Katalysatorsysteme sind im allgemeinen Übergangsmetallverbindungen, die gegebenenfalls in Kombination mit einem Cokatalysator und/oder gegebenenfalls in Gegenwart der Olefinedukte befähigt sind, einen katalytisch aktiven Metallcarbenkomplex zu bilden. Solche Systeme werden
5 z.B. von R. H. Grubbs in Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, Ltd., New York, Band 8, Seite 499 ff. (1982) beschrieben.

Geeignete Katalysator/Cokatalysator-Systeme auf W-, Mo- und Re-Basis können z.B. mindestens eine lösliche Übergangsmetallverbindung und ein alkylierendes
10 Agens umfassen. Dazu zählen z.B. $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PR}_3)_2/\text{Al}_2(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$; WCl_6/BuLi ; $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2(\text{Sn}(\text{CH}_3)_4)/\text{EtOH}$; $\text{WOCl}_4/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$; $\text{WOCl}_2(\text{O}-[2,6-\text{Br}_2-\text{C}_6\text{H}_3]/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$; $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, wobei die vier letztgenannten für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt sind.

15 Weitere als Metathese-Katalysatoren geeignete Übergangsmetall-Alkyliden-Komplexe werden von R. R. Schrock in Accounts of Chemical Research, Band 23, Seite 158 ff. (1990) beschrieben. Allgemein handelt es sich um vierfach koordinierte Mo- und W-Alkylidenkomplexe, die zusätzlich zwei sperrige Alkoxy- und einen Imido-Liganden aufweisen. Dabei werden für das erfindungsgemäße Verfahren
20 bevorzugt $((\text{CH}_3)_3\text{CO})_2\text{Mo}(\text{=N}-[2,6-(i-\text{C}_3\text{H}_7)_2-\text{C}_6\text{H}_3])$ ($=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$) und $[(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_2\text{Mo}(\text{=N}-[2,5-(i-\text{C}_3\text{H}_7)-\text{C}_6\text{H}_3])$ ($=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$) verwendet.

Insbesondere werden als homogene Metathesekatalysatoren die Katalysatoren verwendet, die in der Angewandte Chemie, Band 107, Seiten 2179 ff. (1995), in
25 Journal of the American Chemical Society, Band 118, Seite 100 ff. (1996), sowie in Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, Seite 1127 ff. (1995), beschrieben sind. Dazu zählen insbesondere $\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PR}'_3)_2$,

bevorzugt $\text{RuCl}_2(=\text{CHC}_6\text{H}_5) (\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$, $(\eta^6\text{-p-Cymol})\text{RuCl}_2(\text{p}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)$ und 3 Moläquivalenten Diazoalkan $((\text{CH}_3)_3\text{SiCHN}_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2$) „in situ“ erzeugt.

Geeignete heterogene Katalysatorsysteme umfassen im allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung auf einem inerten Träger, die befähigt ist ohne Cokatalysator, durch Reaktion mit den Olefinedukten einen katalytischen aktiven Alkylidenkomplex zu bilden. Bevorzugt werden Re_2O_7 und CH_3ReO_3 verwendet.

Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride, etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger Al_2O_3 , SiO_2 und deren Mischungen, gegebenenfalls in Kombination mit B_2O_3 und Fe_2O_3 verwendet.

Die zuvor genannten homogenen und heterogenen Katalysatorsysteme unterscheiden sich stark in ihrer katalytischen Aktivität, so daß die einzelnen Katalysatoren unterschiedliche optimale Reaktionsbedingungen für die Metathese aufweisen. Wie zuvor bereits beschrieben, beeinflußt die katalytische Aktivität bezüglich der Kreuzmetathese (Schritt a)) auch die Produktverteilung der von Cyclopenten abgeleiteten Oligomergemische III. So sind die auf Ruthenium basierenden homogenen Katalysatorsysteme $\text{RuCl}_2(=\text{CHC}_6\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_3$, $(\eta^6\text{-p-Cymol})\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)/(\text{CH}_3)_3\text{SiCHN}_2$ und $(\eta^6\text{-p-Cymol})\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)/\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2$ für das Herstellungsverfahren besonders geeignet. Dabei weist der erstgenannte Rutheniumkomplex eine höhere katalytische Aktivität als die beiden letztgenannten auf, was bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen zu höheren Raum-Zeit-Ausbeuten führt. Gleichzeitig tritt beim ersten Komplex jedoch auch vermehrt die Kreuzmetathese auf, wobei zum Teil auch Ethen freigesetzt wird und somit das erhaltene von Cyclopenten abgeleitete Oligomergemisch III einen etwas geringeren Anteil an Doppelbindungen aufweist,

was sich z.B. in einer geringeren Jodzahl ausdrückt. Zudem steht aufgrund der Kreuzmetathese eine größere Anzahl an acyclischen Olefinen ohne endständige Doppelbindungen zur Verfügung, so daß mit dem erstgenannten homogenen Rutheniumkatalysator vermehrt von Cyclopenten abgeleitete Oligomere III erhalten werden, die nur eine oder keine terminale Doppelbindung aufweisen. Die beiden
5 letztgenannten Rutheniumkomplexe weisen eine etwas geringere katalytische Aktivität als der erstgenannte auf, so daß mit ihnen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren von Cyclopenten abgeleitete Oligomerengemische I erhalten werden, die einen höheren Doppelbindungsanteil und somit eine höhere Jodzahl sowie einen
10 größeren Anteil an terminalen Doppelbindungen aufweisen.

Auch die heterogenen Katalysatorsysteme weisen die zuvor beschriebenen Aktivitätsunterschiede mit der entsprechenden Beeinflussung der Metatheseprodukte auf. Wird für das Herstellungsverfahren CH_3ReO_3 auf Al_2O_3 als heterogener
15 Katalysator verwendet, so weist dieser eine höhere katalytische Aktivität als das entsprechende homogene Katalysatorsystem aus $\text{CH}_3\text{ReO}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ auf.

Vorteilhafterweise wird als heterogener Katalysator Re_2O_7 auf Al_2O_3 verwendet. Dieser weist eine $\text{RuCl}_2(=\text{CHC}_6\text{H}_5)$ $(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$ annähernd vergleichbare Aktivität
20 sowie eine ähnliche Produktverteilung auf und kann nach Regeneration im Luftstrom bei erhöhten Temperaturen, wie z.B. etwa 550°C erneut eingesetzt werden.

Gewünschtenfalls können somit je nach verwendetem Katalysator von Cyclopenten abgeleitete Oligomerengemische III mit wechselnden Doppelbindungsanteilen und
25 wechselnden Anteilen an terminalen Doppelbindungen erhalten werden.

Nach einer speziellen Ausführungsform des Herstellungsverfahrens wird als Metathesekatalysator ein homogener Katalysator auf Rutheniumbasis, ausgewählt

unter $\text{RuCl}_2(=\text{CHC}_6\text{H}_5)$ $(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$, $(\eta^6\text{-p-Cymol})\text{RuCl}_2$
 $(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)/(\text{CH}_3)_3\text{SiCHN}_2$ und $(\eta^6\text{-p-Cymol})\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)/\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2$,
 verwendet, der dem Reaktionsgemisch als Lösung in einem organischen
 Lösungsmittel zugegeben wird. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aromatische
 5 Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol sowie halogenierte Alkane, wie CH_2Cl_2 ,
 CHCl_3 , etc.

Die Reaktionstemperatur liegt bei reaktiven Katalysatorsystemen bei -20 bis 200°C ,
 bevorzugt 0 bis 100°C , insbesondere 20 bis 80°C .

10

Die Reaktion kann bei einem erhöhten Druck von bis zu 5 bar, bevorzugt bis zu 2
 bar, oder insbesondere bevorzugt bei Umgebungsdruck durchgeführt werden.

Nach einer weiteren speziellen Ausführungsform des Herstellungsverfahrens wird als
 15 Metathesekatalysator ein heterogener Katalysator auf Rhenium-Basis, ausgewählt
 unter $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ und bevorzugt $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ verwendet, der dem
 Reaktionsgemisch ohne Lösungsmittelzusatz zugegeben wird.

Die Reaktionstemperatur liegt bei diesen, im Vergleich zu den vorgenannten
 20 homogenen Katalysatorsystemen etwas weniger aktiven Katalysatoren bei etwa 20
 bis 120°C , insbesondere 40 bis 80°C .

Die Reaktion wird vorzugsweise bei einem erhöhten Druck von 2 bis 20 bar,
 bevorzugt 3 bis 15 bar, insbesondere 4 bis 12 bar durchgeführt.

25

Die verfahrenstechnische Ausführung des Herstellungsverfahrens kann sowohl
 kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktionsapparaturen
 sind dem Fachmann bekannt und werden z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der

technischen Chemie, Band 1, Seite 743 ff. (1951), beschrieben. Dazu zählen für das diskontinuierliche Verfahren z.B. Rührkessel und für das kontinuierliche Verfahren z.B. Rohrreaktoren.

5 Nach einer geeigneten diskontinuierlichen Variante des Herstellungsverfahrens kann z.B. der C₅-Schnitt an einem der zuvor als bevorzugt beschriebenen, homogenen Rutheniumkatalysatoren, welcher gewünschtenfalls im Reaktorbehälter „in situ“ erzeugt wird, in einer Metathesereaktion zu den Cyclopenten abgeleiteten Oligomergemischen III umgesetzt werden.

10

Nach einer weiteren geeigneten kontinuierlichen Variante des Herstellungsverfahrens kann z.B. der C₅-Schnitt an einem der zuvor als bevorzugt beschriebenen heterogenen Rheniumkatalysatoren in einem Rohrreaktor umgesetzt werden.

15 Nach beiden möglichen Verfahrensvarianten werden in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator und den übrigen Reaktionsparametern, vor allem der Reaktionstemperatur, Raum-Zeit-Ausbeuten von mindestens 10 g l⁻¹ h⁻¹, bevorzugt mindestens 15 g l⁻¹ h⁻¹, erzielt. Je nach Aktivität des Katalysators können jedoch auch wesentlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten bis etwa 500 g l⁻¹ h⁻¹ erzielt werden.

20

Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgt nach üblichen Verfahren. Dazu zählt z.B. die fraktionierte Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, oder die Trennung bei erhöhten Temperaturen und Normalsdruck in einem Fallfilmverdampfer. Dabei können leichtsiedende Fraktionen, die noch nicht
25 umgesetzte Olefine enthalten, gewünschtenfalls in die Reaktionsapparatur zurückgeführt werden. Vorteilhafterweise wird bei dem Herstellungsverfahren eine weitergehende Umsetzung der im C₅-Schnitt enthaltenen Olefine zu Oligomeren III erzielt, so daß die abgetrennten Leichtsieder ein C₅-Kohlenwasserstoffgemisch mit überwiegend gesättigten cyclischen und acyclischen Verbindungen umfassen.

Wie zuvor beschrieben, kann die Anzahl und die Lage der Doppelbindungen in den Oligomeren III durch die Reaktionsbedingungen, insbesondere den jeweils verwendeten Katalysator beeinflusst werden. Nach dem beschriebenen Verfahren
5 werden Cyclopenten-Oligomere III erhalten, wobei die Jodzahl mindestens 250 g I₂/100 g Oligomere III, bevorzugt mindestens 300 g I₂/100 g Oligomere I beträgt.

Das mittlere Molekulargewicht dieser von cyclischen Monoolefinen, insbesondere Cyclopenten abgeleiteten Oligomere III beträgt mindestens 274 g/mol, was einem
10 mittleren Umsatz von drei Cyclopenten-Einheiten pro Oligomer III entspricht, wobei in diesem Fall ein Kettenabbruch durch ein acyclisches Penten (und nicht durch ein Kreuzmetatheseprodukt) angenommen wird.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Reaktiverdünner werden die
15 vorstehend im Detail beschriebenen Oligomere III in üblicher und bekannter Weise hydroformuliert. Im allgemeinen werden hierbei die Oligomeren III in Gegenwart von geeignete Übergangsmetalle enthaltenden Katalysatoren mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter Normaldruck oder unter erhöhtem Druck bei Temperaturen von 50 bis 150°C zu aldehydgruppenhaltigen Produkten III umgesetzt.

20

Ein Beispiel für ein geeignetes Übergangsmetall ist Rhodium.

Die so erhaltenen Produkte III werden isoliert und in üblicher und bekannter Weise zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Reaktiverdünnern reduziert. Hierfür
25 kommen alle Reduktionsmittel in Betracht, mit denen Aldehydgruppen zu Hydroxylgruppen reduziert werden können. Beispiele geeigneter Reduktionsmittel sind Borhydride wie Natriumtetrahydroboranat oder Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren.

Beispiele geeigneter Hydroformylierungs- und Reduktionsverfahren werden in der europäischen Patentschrift EP-A-0 502 839 beschrieben.

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten Reaktiverdünner können in üblicher
5 und bekannter Weise teilweise oder vollständig hydriert werden. Hierfür kommen
u.a. die vorstehend genannten Reduktionsmittel in Betracht.

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten Reaktiverdünner weisen eine
Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 650, insbesondere 250 bis 450, auf. Ihr mit Hilfe
10 der Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard ermitteltes
zahlenmittleres Molekulargewicht M_n liegt im Bereich von 400 bis 1.000,
insbesondere 400 bis 600. Ihr mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie und
Polystyrol als internem Standard ermitteltes massenmittleres Molekulargewicht M_w
liegt im Bereich von 600 bis 2.000, insbesondere 600 bis 1.100. Die
15 Uneinheitlichkeit M_w/M_n liegt bei 1,4 bis 3, insbesondere 1,7 bis 1,9.

Ein besonders hervorragender erfindungsgemäß zu verwendender Reaktiverdünner
weist ein OHZ von 350, ein M_n von 561 und ein M_w von 1.068 auf.

20 Ein gewisser Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Reaktiverdünner in
einem flüssigen Stoffgemisch (A) kann nach der Copolymerisation mit geeigneten
olefinisch ungesättigten Verbindungen modifiziert werden, so daß das flüssige
Stoffgemische (A) resultieren, die sowohl thermisch als auch durch aktinische
Strahlung härtbar sind. Beispiele geeigneter Verbindungen für diese Modifizierung
25 sind die vorstehend beschriebenen höherfunktionellen Monomeren (a).

Die radikalische Copolymerisation der Mischung (A1) weist keine methodischen
Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen
und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen

Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren.

Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentschriften DE-
5 A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554
783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

Beispiele geeigneter Reaktoren sind Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren.

10

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der
15 Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω_i des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl Ta , charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität ν des Fluids im Spalt und von den
20 geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders r_i , dem inneren Radius des Außenzylinders r_a und der Spaltbreite d , der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

$$Ta = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (I)$$

25 mit $d = r_a - r_i$.

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders

weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel
5 bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzylinders mit ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder
10 entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft
15 größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare
20 ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

25

Von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von

Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung
5 verbreitert.

Die Copolymerisation wird durch Initiatoren initiiert. Beispiele geeigneter Initiatoren sind freie Radikale bildende thermolabile Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide,
10 Peroxocarbonsäuren, Peroxidcarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether; insbesondere tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Azobis-isobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf
15 das Gesamtgewicht der Monomeren (a) und Initiator, eingesetzt.

Die Copolymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C, vorzugsweise 110 bis 180 °C, durchgeführt.

20 Vorzugsweise werden bei der Copolymerisation der Reaktivverdünner sowie gegebenenfalls mindestens ein Teil der Mischung (A1) im Reaktionsgefäß vorgelegt, wonach man die Mischung (A1) bzw. den Rest der Mischung (A1) sowie eine Lösung mindestens eines Initiators über getrennte Zuläufe im Verlauf der Copolymerisation zudosiert.

25

Oder aber es wird mindestens ein ausgewähltes Monomer (a) der Mischung (A1) im Reaktionsgefäß vorgelegt, und es werden übrigen Monomere (a) der Mischung (A1) im Verlauf der Copolymerisation zudosiert.

Die beiden vorstehend genannten Varianten können auch zweistufig durchgeführt werden, d. h., die in der Vorlage befindlichen Monomeren (a) werden partiell oder vollständig auspolymerisiert, wonach die restlichen Monomeren (a) der Mischung (A1) zudosiert und auspolymerisiert werden.

5

Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so gewählt, daß ein Copolymerisat, insbesondere ein Polyacrylatharz, mit dem gewünschten zahlenmittleren Molekulargewicht M_n erhalten wird. Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der
10 Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren (a) begonnen und etwa eine halbe Stunde bis zwei Stunden, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das
15 Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomeregehalt
20 von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Bevorzugt werden die Monomeren (a) bevorzugt bei einem Polymerisationsfestkörper von mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren (a),
25 polymerisiert.

Der zweite wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist das hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsharz (Polyaddukt) (B). Es ist in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von 5 bis 70, vorzugsweise 10

bis 65, bevorzugt 12 bis 60, besonders bevorzugt 15 bis 55 und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, enthalten. Es weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 800 bis 3.500, vorzugsweise 900 bis 3.000, bevorzugt 950 bis 2.800, besonders bevorzugt 1.000 bis 5 2.600, ganz besonders bevorzugt 1.100 bis 2.400 und insbesondere 1.200 bis 2.200 (bestimmt mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie und Polystyrol als internem Standard) auf. Vorzugsweise liegt seine Viskosität (gemessen an einer 80 %igen Lösung in Butylacetat) unterhalb 80 dPas. Weitere Vorteile ergeben sich, wenn die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts M_w/M_n unter 10, vorzugsweise unter 7, 10 bevorzugt unter 5, besonders bevorzugt unter 4, ganz besonders bevorzugt unter 3 und insbesondere unter 2 liegt. Nicht zuletzt ist es von besonderem Vorteil, wenn die Säurezahl der Polyaddukte (B) unterhalb 10, vorzugsweise 9, besonders bevorzugt 8, ganz besonders bevorzugt 7 und insbesondere 6 mg KOH/g liegt.

15 Im Grunde sind sämtliche oligomeren Polyaddukte geeignet, wenn sie die vorstehend beschriebenen Spezifikationen aufweisen. Zu den Begriffen „Polyadditionsharze“ und „Polyaddukte“ wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, 20 »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

Beispiele gut geeigneter Polyaddukte (B) sind verzweigte Oligoether, Oligoester, Oligocarbonate, Oligourethane, Oligoharnstoffe, Oligoamide, Oligoimide oder Cooligomere, die Ether-, Ester-, Carbonat-, Urethan-, Harnstoff-, Amid- und/oder 25 Imidgruppen in den Oligomerketten enthalten.

Beispiele sehr gut geeigneter Polyaddukte (B) sind verzweigte Oligoester, Oligourethane, Oligoester-co-oligoether, Oligoester-co-oligocarbonate, Oligoester-

co-oligourethane, Oligoester-co-oligoamide, Oligoester-co-oligoharnstoffe oder Oligoester-co-oligoimide, insbesondere Oligoester.

Beispiele ganz besonders gut geeigneter Polyaddukte (B) sind verzweigte Oligoester, insbesondere Oligoester, die durch die Umsetzung mindestens einer verzweigten Polycarbonsäure mit mindestens einem Monoepoxyester und/oder durch die Umsetzung eines Polyols mit einem Carbonsäureanhydrid und die Umsetzung des resultierenden Zwischenprodukts mit einem Epoxid herstellbar sind.

10 Beispiele hervorragend geeigneter verzweigter Oligoester (B) sind die vorstehend beschriebenen hyperverzweigten Reaktivverdünner und die in der internationalen Patentanmeldung WO 96/20968 beschriebenen verzweigten Umsetzungsprodukte von verzweigten Polycarbonsäuren mit mindestens einem Monoepoxyester.

15 Die Herstellung der Polyaddukte (B) weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der organischen Chemie und der Oligomerenchemie. Ergänzend wird auch hier auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, 20 »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

Der dritte wesentliche Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein Vernetzungsmittel (C).

25 Das Vernetzungsmittel (C) ist in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von, jeweils bezogenen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, von 5 bis 70, vorzugsweise 10 bis 65, bevorzugt 12 bis 60, besonders bevorzugt 15 bis 55 und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% enthalten.

Handelt es sich bei dem Beschichtungsstoff um ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem, werden Polyisocyanate und/oder Polyepoxide, insbesondere aber Polyisocyanate als Vernetzungsmittel (C) verwendet.

- 5 Beispiele geeigneter Polyisocyanate (C) sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5.000 und insbesondere 100
- 10 bis 2.000 mPas (bei 23°C) 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 und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf
- 15 geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate (C) in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.
- 20 Beispiele für geeignete Polyisocyanate (C) 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 Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben.
- 25 Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate (C) sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische

oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylen-diisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (BIC), Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

10

Beispiele für geeignete Polyepoxide (C) sind alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

20 Im Falle der Einkomponentensysteme werden Vernetzungsmittel (C) verwendet, welche bei höheren Temperaturen mit den funktionellen Gruppen der Bindemittel reagieren, um ein dreidimensionales Netzwerk aufzubauen. Selbstverständlich können solche Vernetzungsmittel (C) in untergeordneten Mengen in den Mehrkomponentensystemen mit verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden
25 Erfindung bedeutet „untergeordnete Menge“ einen Anteil, welcher die hauptsächliche Vernetzungsreaktion nicht stört oder gar ganz verhindert.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (C) dieser Art sind blockierte Polyisocyanate. Beispiele geeigneter Polyisocyanate zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate sind die vorstehend beschriebenen.

5 Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

- 10 i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- 15 iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- 20 iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, 25 Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorhydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;

- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- 5 vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- 10 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- 15 x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylentioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- 20 xii) Imine wie Ethylenimin;
- xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- 25 xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;

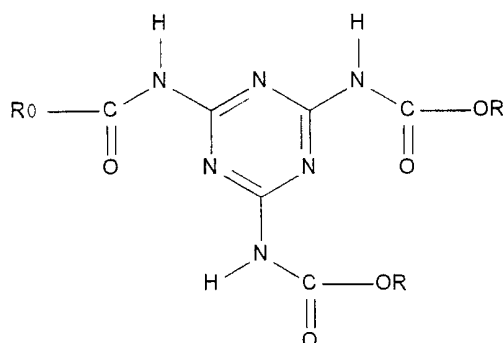
xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder

xvi) substituierte Pyrazole, Imidazole oder Triazole; sowie

5

xvii) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

10 Als Vernetzungsmittel (C) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (TACT) der allgemeinen Formel



15

eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (C) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder EP-A-0 624 577 beschrieben.

20 Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

5

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, Guanaminharze oder Harnstoffharze, als Vernetzungsmittel (C) verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Ergänzend wird auf Römpp
10 Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, und das Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., oder auf das Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., verwiesen. Des weiteren kommen
15 die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylo- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in
20 Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (C) sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-
25 hydroxypropyl)-adipamid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (C) sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (C) sind Polyanhydride, insbesondere Polysuccinsäureanhydrid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (C) sind Verbindungen mit im Mittel
5 mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise
Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder
Umsetzungsprodukte von Monoisocyanaten mit Estern und Teilestern der
Malonsäure mit mehrwertigen Alkoholen, wie sie in der europäischen Patentschrift
EP-A-0 596 460 beschrieben werden.

10

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann zur Herstellung dekorativer und/oder
schützender Beschichtungen, insbesondere Lackierungen wie transparente
Klarlackierungen, Grundierungen, insbesondere Steinschlagschutzgrundierungen und
Füller, oder farb- und/oder effektgebende Lackierungen, insbesondere
15 Decklackierungen und Basislackierungen, verwendet werden. Dabei können die
Lackierungen ein oder mehrschichtig sein.

Zu diesen Verwendungszwecken werden dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff
im allgemeinen lackübliche Additive (D) in wirksamen Mengen zugesetzt. Art und
20 Menge der Additive (D) richten sich vor allem nach dem Verwendungszweck des
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs. Vorzugsweise sind diese Additive (D) unter
den Verarbeitungs- und Applikationsbedingungen des erfindungsgemäßen
Beschichtungsstoffs nicht flüchtig.

25 Wird der erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe als Füller, Decklack oder Basislack
verwendet, enthält er farb- und/oder effektgebende Pigmente (D) in üblichen und
bekannten Mengen. Die Pigmente (D) können aus anorganischen oder organischen
Verbindungen bestehen und können effekt- und/oder farbgebend sein. Der
erfindungsgemäße Beschichtungsstoff gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl

geeigneter Pigmente (D) eine universelle Einsatzbreite der Beschichtungsstoffe und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte.

Als Effektpigmente (D) können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche
5 Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (D) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente
10 sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 176, »Effektpigmente«, sowie Seiten 451 bis 453, »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, verwiesen.

15 Desweiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere als Füller, organische und anorganische Füllstoffe in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie
20 Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Diese Additive (D) können auch über Pigmentpasten in die Beschichtungsstoffe
25 eingearbeitet werden, wobei als Reibharze u.a. die vorstehend beschriebenen Copolymerisate in Betracht kommen.

Diese Additive entfallen, wenn die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als Klarlacke verwendet werden.

Beispiele geeigneter Additive, welche sowohl in den erfindungsgemäßen Klarlacken, Füllern, Basislacken und Decklacken vorhanden sein können, sind

- 5 - übliche und bekannte oligomere und polymere Bindemittel wie thermisch härtbare hydroxylgruppenhaltige oder mit aktinischer Strahlung härtbare lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester,
- 10 Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe oder mit aktinischer Strahlung härtbare (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate,
- 15 Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate;
- übliche und bekannte thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktiverdünner wie die erfindungsgemäß zu verwendenden Diethyloctandiole als solche, di- oder höherfunktionelle (Meth)Acrylate oder
- 20 (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Polyisocyanate;
- niedrig und hochsiedende organische Lösemittel („lange Lösemittel“);
- UV-Absorber;
- 25 - Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- Radikalfänger;

- thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;
- 5 - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat;
- Entlüftungsmittel, wie Diazadicycloundecan;
- 10 - Photoinitiatoren wie solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und
- 15 neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoinone oder Benzoinether oder Phosphinoxide;
- 20 - Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren wie Phosphite;
- 25 - Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole, Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren,

Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen, Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;

- 5 - Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- 10 - Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder
15 Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- Sag control agents wie Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder
20 Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP-A-192 304, DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968, DE-C-27 51 761, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden;
- Rheologiesteuernder Additive wie die aus den Patentschriften WO 94/22968,
25 EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs;

Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;

- Flammenschutzmittel und/oder
- 10 - Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (G) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

15

Diese Additive (D) werden den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen in üblichen und bekannten, wirksame Mengen zugesetzt, welche je nach Additiv (D) bei 0,001 bis 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der erfindungswesentlichen Bestandteile (A), (B) und (C) liegen.

20

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der Bestandteile (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls (D) in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen Beschichtungsstoffe geeigneten Verfahren.

25

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Lackierungen, insbesondere Mehrschichtlackierungen ML, auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze und/oder aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht, das sind z. B. die erfindungsgemäßen Formteile, Folien und Fasern, Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach ist die erfindungsgemäße Lackierung auch für Anwendungen außerhalb der Kfz-Lackierung, insbesondere Automobillackierung geeignet. Hierbei kommt sie insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

Mit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung können insbesondere auch grundierete oder nicht grundierete 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 können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

- 5 Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.
- 10 Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML können in unterschiedlicher Weise hergestellt werden.

In einer ersten bevorzugten Variante umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

15

(I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,

(II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht resultiert,

20

(III) Herstellen einer Unidecklackschicht durch Applikation eines Unidecklacks auf die Füllerschicht und

(IV) Härtung der Unidecklackschicht, wodurch die Unidecklackierung resultiert.

25

Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf das Substrat,
- (II) Trocknen der Basislackschicht,
- 5 (III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-naß-Verfahren).
- 10

Eine dritte bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- 15 (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht resultiert,
- 20 (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf die Füllerschicht,
- (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- 25 (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und

(VI) gemeinsame Härtung der Basislacksschicht und der Klarlacksschicht, wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren (Naß-in-naß-Verfahren).

5 Welche bevorzugte Variante gewählt wird, richtet sich nach dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML. So wird insbesondere die dritte Variante bei der Automobilserienlackierung besonders bevorzugt angewandt.

Demzufolge können die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML einen
10 unterschiedlichen Aufbau aufweisen.

In einer ersten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen

- 15 (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht und
(2) eine farb- und/oder effektgebende Decklackierung

in der angegebenen Reihenfolge übereinander.

20

In einer zweiten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen

- (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht,
25 (2) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und
(3) eine Klarlackierung

in der angegebenen Reihenfolge übereinander.

In einer dritten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen

5

(1) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und

(2) eine Klarlackierung

10 in der angegebenen Reihenfolge übereinander. Die dritte bevorzugte Variante wird insbesondere bei der Kunststofflackierung angewandt.

Die Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, 15 Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substraten als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

20

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühaufrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C 25 durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so

ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem
5 gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten
Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Beschichtungsstoff selbst,
betrieben wird.

10 Sofern der Beschichtungsstoff Bestandteile enthält, die mit aktinischer Strahlung
vernetzbar sind, wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer
Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch
werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs und des
Overspray vermieden.

15 Im allgemeinen werden die Füllerlackschicht, Decklackschicht, Basislackschicht und
Klarlackschicht in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung
Schichten mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken
resultieren. Im Falle der Füllerschicht liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 150,
vorzugsweise 15 bis 120, besonders bevorzugt 20 bis 100 und insbesondere 25 bis 90
20 μm , im Falle der Decklackierung liegt sie bei 5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 80,
besonders bevorzugt 15 bis 60 und insbesondere 20 bis 50 μm , im Falle der
Basislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt
12 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 μm , und im Falle der Klarlackierungen liegt sie
bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und
25 insbesondere 25 bis 60 μm .

Erfindungsgemäß können die Füllerlackschicht, Decklackschicht, Basislackschicht
und Klarlackschicht je nach ihrer stofflichen Zusammensetzung thermisch, mit
aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung ausgehärtet

werden. Werden diese Schichten aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hergestellt, werden sie thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung ausgehärtet. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil die Basislackschicht vor der Applikation der Klarlackschicht gar nicht oder nur partiell auszuhärten, um sie
5 anschließend gemeinsam mit der Klarlackschicht auszuhärten (Naß-in-naß-Verfahren).

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min
10 haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80 °C unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige
15 Vernetzung.

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung
20 auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 80 bis 100 °C und insbesondere 90 bis 100 °C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung
25 auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere 140 °C nicht zu überschreiten.

Die thermische Härtung kann bei entsprechender stofflicher Zusammensetzung des Beschichtungsstoffs durch die Härtung mit aktinischer Strahlung ergänzt werden, wobei insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen verwendet werden können. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen
5 Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Lackschicht gewährleistet werden.

10 Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter
15 Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken wie Automobilkarosserien können die nicht
20 direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten ausgehärtet werden.

25 Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, »U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks«, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

5 Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt (Dual Cure), können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft
10 erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für jeden Einzelfall besonders gut geeignet ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

15 Die erfindungsgemäßen Klarlackierungen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil, insbesondere einen hohen Glanz, eine hohe Säurebeständigkeit, eine hohe Kratzfestigkeit und einen sehr guten Verlauf auf. In ihrer Verwendung als Reparaturlackierung haftet sie ausgezeichnet auf den Originallackierungen, so daß diese vor der Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in vielen
20 Fällen nicht mehr angeschliffen werden müssen. Ein weiterer besonderer Vorteil ist, daß sie bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ein ausgezeichnetes Reflow-Verhalten zeigt.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML weisen ebenfalls ein
25 hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Haftung sehr gut ausgewogen ist. So weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML die vom Markt geforderte hohe optische Qualität und Zwischenschichthaftung auf und werfen keine Probleme wie mangelnde Schwitzwasserbeständigkeit der Füllerschichten, Rißbildung

(mudcracking) in den Basislackierungen oder Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen in den Klarlackierungen auf.

Insbesondere weist die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML einen
5 hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I. (distinctiveness of the reflected image) und eine hervorragende Oberflächenglätte, auf. Sie ist witterungsstabil, resistent gegenüber Chemikalien und Vogelkot und kratzfest und zeigt ein sehr gutes Reflow-Verhalten.

10 Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist die sehr gute Überlackierbarkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML auch ohne Anschleifen. Dadurch kann sie leicht mit üblichen und bekannten hochkratzfesten Beschichtungsstoffen auf der Basis organisch modifizierter Keramikmaterialien beschichtet werden.

15 Nicht zuletzt erweist es sich aber als ganz besonderer Vorteil, daß mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Verfahren eine Mehrschichtlackierung ML realisiert werden kann, welche ausschließlich auf den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen basiert.

20 Demzufolge weisen auch die erfindungsgemäßen Substrate besondere Vorteile wie eine längere Gebrauchsdauer, einen besseren ästhetischen Eindruck beim Betrachter und eine bessere technologische Verwertbarkeit auf, was sie wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

25 **Beispiele**

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Polyadditionsharzes (B)

In einem 4 Liter-Stahlreaktor wurden 134 g Trimethylolpropan und 462 g Hexahydrophthalsäureanhydrid vorgelegt und während 6,5 Stunden auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurden 684 g Versatic®-Säureglycidylester hinzugegeben, und die resultierende Reaktionsmischung wurde so lange erhitzt, bis eine Säurezahl von 4,5 erreicht war. Das Polyadditionsharz wurde bei 90°C mit Butylacetat auf einen Festkörper von 84,4 % angelöst. Das durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard ermittelte zahlenmittlere Molekulargewicht M_n lag bei 1499 Dalton, das massenmittlere Molekulargewicht M_w lag bei 2485 Dalton.

10

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Stoffgemischs (A)

15 In einem 4 Liter-Stahlreaktor mit zwei Zulaufgefäßen und Rückflußkühler wurden 159 g 2,5-Diethyloctandiol-1,5, 75 g VeoVa® 10 (Versatic®-säure-vinylester), 172,5 g Methylamylketon und 132,5 g Ethoxyethylpropionat vorgelegt und unter Stickstoff unter Rühren auf 145 °C erhitzt. Zu dieser Vorlage dosierte man gleichzeitig beginnend eine Mischung aus 225 g Styrol, 150 g tert.- Butylcyclohexylacrylat, 300 g Butylmethacrylat, 150 g Isodecylmethacrylat, 199,5 g Hydroxybutylacrylat und 400,5 g Hydroxypropylmethacrylat gleichmäßig über einen Zeitraum von vier Stunden sowie eine Mischung aus 60 g Di-tert.-butylperoxid und 40 g Methylamylketon gleichmäßig über einen Zeitraum von fünf Stunden bei etwa 145 °C zu. Das resultierende Copolymerisat wurde mit einer Mischung aus 8 Gewichtsteilen 25 Butylacetat, 1 Gewichtsteil Xylol und 1 Gewichtsteil Methylamylketon auf einen Feststoffgehalt von 70 Gew.-% (eine Stunde, 130 °C) eingestellt und wies dann eine Viskosität von 44 dPas auf.

Beispiel 1

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Klarlacks und einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML

5 **1.1 Der erfindungsgemäße Klarlack**

Der erfindungsgemäße Zweikomponenten-Klarlack wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:

10 Komponente 1:

24,6 g des Polyadditionsharzes (B) des Herstellbeispiels 1,

19,5 g des Stoffgemischs (A) des Herstellbeispiels 2,

15

6,9 g 2,4-Diethyloctandiol-1,5,

0,07 g einer 10 %igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in Butylacetat,

20 0,07 g Byk® 331 (handelsübliches Verlaufadditiv der Firma Byk Chemie),

0,4 g eines handelsüblichen Additivs, das die Verarbeitungszeit verlängert,

0,02 g eines handelsüblichen Verlaufadditivs auf Siliconbasis,

25

0,8 g Tinuvin® 400 (handelsübliches Lichtschutzmittel der Firma Ciba Specialty Chemical, Inc.) und

0,7 g Tinuvin® 292 (handelsübliches Lichtschutzmittel der Firma Ciba Specialty Chemical, Inc.);

Komponente 2:

5

18,5 g Butylacetat,

22,8 g Desmodur® 2025 (handelsübliches Vernetzungsmittel der Firma Bayer AG auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat) und

10

6,51 g Desmodur® 3390 (handelsübliches Vernetzungsmittel der Firma Bayer AG auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat).

Der erfindungsgemäße Zweikomponente-Klarlack wies eine Verarbeitungszeit von
15 zwei Stunden auf. Die Originalviskosität, gemessen mit dem DIN-Auslaufbecher, lag bei 29 s. Der Feststoffgehalt des Klarlacks betrug 74 Gew.-% (eine Stunde, 130 °C).

1.2 Die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML

20 Auf mit einem handelsüblichen Elektrottauchlack kathodisch beschichteten Stahltafeln (Elektrottauchlackierung mit einer Schichtdicke von 18 - 22 µm) wurde mit einer Becherpistole zunächst ein handelsüblicher Füller von BASF Coatings AG appliziert und eingebrannt. Es resultierte eine Füllerschicht mit einer Schichtdicke von 35 bis
25 40 µm. Anschließend wurde auf den Füller in gleicher Weise ein handelsüblicher schwarzer Unibasislack der Firma BASF Coatings AG appliziert und während 10 min bei 80 °C vorgetrocknet. Nach dem Kühlen der Tafeln wurde ein Schicht des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Klarlacks aufgetragen und während 10 min bei 50 °C vorgetrocknet und anschließend während 45 min bei 140 °C zusammen mit

dem Basislack vernetzt. Es resultierten eine Basislackschicht einer Stärke von 15 μm und eine Klarlackschicht einer Stärke von 44 μm . Der schwarze Unibasislack wurde gewählt, weil man an den entsprechenden Prüftafeln die Bildung von Kratzer am besten beobachten konnte.

5

1.3 Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML

1.3.1 Glanz

10

Der Glanz wurde reflektometrisch nach DIN 67530 unter einem Winkel von 20° mit einem Reflektometer der Firma BYK zu 83 bestimmt. Die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML entsprach damit in dieser Hinsicht den Anforderungen der Praxis.

15

1.3.2 Die Kratzfestigkeit

Die Prüftafeln wurden nach Applikation der Lacke 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wurden.

20

1.3.2.1 Die Kratzfestigkeit nach dem Bürstentest

Die Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt:

25

Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden

mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 μm Maschenweite, Tg 50 °C) bespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung).
5 Das Auflagegewicht beträgt 2000 g.

Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer
10 frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit
15 Druckluft trockengeblasen. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung sowie nach Regeneration (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung). Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1: Die Kratzfestigkeit nach dem Bürstentest

20	Glanz:	(%)
	Vor Belastung:	83
	Nach Belastung:	74
25	Nach zweistündiger Regeneration bei 40°C:	82
	Nach zweistündiger Regeneration bei 60°C:	82

Die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierungen ML zeichnete sich durch ein sehr gutes Reflow-Verhalten schon bei 40 °C aus.

5

1.3.2.2 Die Kratzfestigkeit nach dem Sandtest

Zusätzlich wurde die Kratzfestigkeit nach dem Sandtest, wie z. B. in der deutschen Patentanmeldung DE-A-198 09 643 beschrieben, bestimmt. Hierzu wurden die Lackoberflächen mit Sand belastet (20g Quarz-Silbersand 1,5-2,0 mm). Der Sand wurde in einen Becher (Boden plan abgeschnitten) gegeben, der fest auf der Prüftafel befestigt wurde. Es wurden die gleichen Prüftafeln, wie oben im Bürstentest beschrieben, verwendet. Mittels eines Motorantriebes wurde die Tafel mit dem Becher und dem Sand in Schüttelbewegungen versetzt. Die Bewegung des losen Sandes verursachte dabei die Beschädigung der Lackoberfläche (100 Doppelhübe in 20 s). Nach der Sandbelastung wurde die Prüffläche vom Abrieb gereinigt, unter einem kalten Wasserstrahl vorsichtig abgewischt und anschließend mit Druckluft getrocknet. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung sowie Regeneration. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

20

Tabelle 1: Die Kratzfestigkeit nach dem Sandtest

Glanz:	(%)
25 Vor Belastung:	83
Nach Belastung:	55
Nach zweistündiger Regeneration bei 40°C:	72

Nach zweistündiger Regeneration bei 60°C: 72

- 5 Auch in diesem Test zeigte sich das sehr gute Reflow-Verhalten schon bei 40 °C.

1.3.3 Die Haftfestigkeit

10 Im Gitterschnitttest nach DIN 53151 (2 mm) [Note GT0 bis GT5; 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert] erzielte die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung ML die Note GT0.

Die Prüftafeln wurden dem Schwitzwasserkonstantklima (SKK) nach DIN 50017 ausgesetzt. Durch die Belastung traten keine Blasen auf.

15

Durch die Belastung wurde auch die Haftfestigkeit nicht in Mitleidenschaft gezogen: die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML erzielte im Gitterschnitttest nach 240 Stunden SKK und 2 Stunden Regeneration noch immer die Note GT0.

20

Patentansprüche

5

1. Lösemittelhaltiger Beschichtungsstoff, enthaltend

A) 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, mindestens eines Stoffgemischs, herstellbar, indem man

10

A1) eine Mischung aus olefinisch ungesättigten Monomeren, enthaltend

15

a1) 1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Mischung (A1), mindestens eines cycloaliphatischen Monomeren und

a2) 0 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Mischung (A1), mindestens eines hydroxylgruppenhaltigen Monomeren,

20

wobei sich die Mengen der olefinisch ungesättigten Monomeren zu 100 Gew.-% addieren,

25

in mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Reaktivverdünner copolymerisiert;

B) 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, mindestens eines hydroxylgruppenhaltigen

Polyadditionsharzes (Polyaddukt) eines zahlenmittleren Molekulargewichts M_n von 800 bis 3.500 sowie

- 5 C) 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, mindestens eines Vernetzungsmittels für die thermische Vernetzung;

wobei sich die Mengen der Bestandteile (A), (B) und (C) zu 100 Gew.-% addieren.

10

2. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung (A1) bei einem Polymerisationsfestkörper von mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren (a), zum Copolymerisat (A1) copolymerisiert.

15

3. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat (A1) eine OH-Zahl von 100 bis 250 mg KOH/g, eine rechnerische Glasübergangstemperatur nach Fox von -25 bis $+85$ °C sowie als 70 prozentige Lösung eine Viskosität von < 100 dPas aufweist.

20

4. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als cycloaliphatische Monomere (a1) Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat und/oder -crotonat oder 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat und/oder - monocrotonat verwendet.
- 25

5. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktivverdünner Polyole verwendet werden.

6. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als
5 Polyole

(i) hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin und/oder Ditrिमethylolethan, oder einer tetrafunktionellen
10 Zentralgruppe der allgemeinen Formel I,



worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

15

$m + n + o + p = 4$; mit

$m =$ eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

n, o und $p = 0$ oder eine ganze Zahl von 1 bis 3;

20

q, r, s und $t =$ eine ganze Zahl von 1 bis 5, wobei $q \geq r, s, t$, insbesondere $q > r, s, t$;

$X =$ -O-, -S- oder -NH-;

25

$A =$ -CR₂-; mit

$R =$ -H, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂, C₁-C₃-Alkyl- oder -Haloalkyl- oder C₁-C₃-Alkoxyrest oder - für q, r, s und/oder $t =$ mindestens 2 - $R =$ C₂-C₄-Alkandiyl-

und/oder -Oxaalkandiylrest, welcher 2 bis 5 Kohlenstoffatome und/oder ein Sauerstoffatom -O-, welches 3 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes -A- überbrückt, aufweist;

5

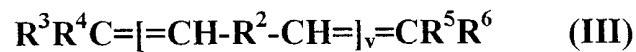
(ii) verzweigte Oligoester, die durch die Umsetzung mindestens einer verzweigten Polycarbonsäure mit mindestens einem Monoepoxyester erhältlich sind;

10

(iii) cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxyl- oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe funktionalisiert sind;

(iv) Polyole, erhältlich, indem Oligomere der Formel III,

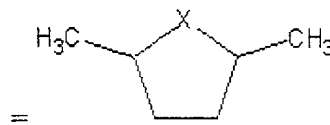
15



worin R² = -(CH₂)_w-,

worin der Index w eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, oder

20



25

worin X = -CH₂- oder ein

Sauerstoffatom;

R^3, R^4, R^5 und
 R^6 unabhängig
voneinander = Wasserstoffatome oder Alkyl; und

5

Index v = eine ganze Zahl von 1 bis 15;

verwendet werden.

10 7. Die flüssigen Stoffgemische oder die Homo- oder Copolymerisate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß

15 - als Polyole (i) mindestens eine hyperverzweigte Verbindung, erhältlich durch Umsetzung von 2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-1,4 mit einem Dicarbonsäureanhydrid und anschließender Umsetzung des resultierenden Zwischenprodukts mit Glycidylestern von tertiären, stark verzweigten, gesättigten Monocarbonsäuren,

20 - als Polyole (iii) stellungsisomere Dialkyloctandiole, insbesondere stellungsisomere Diethyloctandiole, und

25 - als Polyole (iv) hydroformylierte und hydrierte Oligomere, erhältlich durch (iv-1) Metathese von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen, (iv-2) Hydroformylierung der resultierenden Oligomeren und (iv-3) anschließender Hydrierung, wobei als cyclisches Monoolefin Cyclopenten und als acyclische Monoolefine Kohlenwasserstoffgemische, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C_5 -Schnitt), verwendet werden und wobei die Polyole (iv) eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 650,

insbesondere 250 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 1.000, insbesondere 400 bis 600 ein massenmittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 600 bis 2.000, insbesondere 600 bis 1.100 und eine Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 1,4 bis 3, insbesondere 1,7 bis 1,9, aufweisen;

5

verwendet werden.

8. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyaddukte (B) verzweigte Oligoether, Oligoester, Oligocarbonate, Oligourethane, Oligoharnstoffe, Oligoamide, Oligoimide oder Cooligomere sind, die Ether-, Ester-, Carbonat-, Urethan-, Harnstoff-, Amid- und/oder Imidgruppen in den Oligomer- und/oder Oligomerketten enthalten.
- 10
9. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die die Oligoaddukte (B) verzweigte oligomere Oligoester, Oligourethane, Oligoester-co-oligoether, Oligoester-co-oligocarbonate, Oligoester-co-oligourethane, Oligoester-co-oligoamide, Oligoester-co-oligoharnstoffe oder Oligoester-co-oligoimide, insbesondere Oligoester, sind.
- 15
10. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Oligoester, durch die Umsetzung mindestens einer verzweigten Polycarbonsäure mit mindestens einem Monoepoxyester und/oder durch die Umsetzung eines Polyols mit einem Carbonsäureanhydrid und die Umsetzung des resultierenden Zwischenprodukts mit einem Epoxid herstellbar ist.
- 20
- 25
11. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyaddukt (B) ein Polyol (i) ist.

12. Der Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß er thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) vernetzbar ist.
- 5
13. Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 in der Automobilerst- und -reparaturlackierung, der industriellen Lackierung, inclusive Coil Coating, Container Coating und die Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, der Kunststofflackierung und der
- 10 Möbellackierung.
14. Die Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff für die Herstellung ein- oder mehrschichtiger klarer oder farb- und/oder effektgebender Lackierungen verwendet wird.
- 15
15. Ein- oder mehrschichtige klare oder farb- und/oder effektgebende Lackierungen, herstellbar unter Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 20 16. Grundierte oder ungrundierte Substrate, insbesondere Kraftfahrzeugkarosserien, industrielle Bauteile und Fertigprodukte, inklusive Coils, Container und elektronische Bauteile, Formteile aus Kunststoff und Möbel, enthaltend mindestens eine ein- oder mehrschichtige klare und/oder farb- und/oder effektgebende Lackierung gemäß Anspruch 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/08033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D201/06 C09D7/00

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 C09D C08G

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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 00 136 A (BASF LACKE & FARBEN) 10 July 1997 (1997-07-10) claim 1 ---	1
A	DE 44 07 415 A (BASF LACKE & FARBEN) 7 September 1995 (1995-09-07) claim 1 ---	1
A	EP 0 531 249 A (BASF CORP) 10 March 1993 (1993-03-10) claim 1 ---	1
A	DE 198 05 421 C (BASF COATINGS AG) 2 June 1999 (1999-06-02) claim 1 ---	1
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

29 November 2000

Date of mailing of the international search report

06/12/2000

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08033

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 00 14049 A (BASF COATINGS AG ;MIKOLAJETZ DUNJA (DE); RINK HEINZ PETER (DE)) 16 March 2000 (2000-03-16) claim 1 <p style="text-align: center;">-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19600136 A	10-07-1997	WO 9725380 A	17-07-1997
DE 4407415 A	07-09-1995	AT 170902 T AU 692527 B AU 1849595 A BR 9506991 A DE 59503522 D DK 749462 T WO 9523832 A EP 0749462 A ES 2123960 T JP 9509692 T US 5759631 A ZA 9501684 A	15-09-1998 11-06-1998 18-09-1995 16-09-1997 15-10-1998 07-06-1999 08-09-1995 27-12-1996 16-01-1999 30-09-1997 02-06-1998 12-12-1995
EP 0531249 A	10-03-1993	US 5214086 A AT 161275 T BR 9203430 A CA 2076910 A DE 69223564 D DE 69223564 T ES 2112893 T GR 3026396 T JP 5271617 A MX 9205069 A	25-05-1993 15-01-1998 06-04-1993 05-03-1993 29-01-1998 23-07-1998 16-04-1998 30-06-1998 19-10-1993 01-03-1993
DE 19805421 C	02-06-1999	EP 0936234 A	18-08-1999
WO 0014049 A	16-03-2000	DE 19840605 A AU 5736599 A	09-03-2000 27-03-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/08033

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09D201/06 C09D7/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C09D C08G

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, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 00 136 A (BASF LACKE & FARBEN) 10. Juli 1997 (1997-07-10) Anspruch 1	1
A	DE 44 07 415 A (BASF LACKE & FARBEN) 7. September 1995 (1995-09-07) Anspruch 1	1
A	EP 0 531 249 A (BASF CORP) 10. März 1993 (1993-03-10) Anspruch 1	1
A	DE 198 05 421 C (BASF COATINGS AG) 2. Juni 1999 (1999-06-02) Anspruch 1	1
	-/--	

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

29. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 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

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08033

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 00 14049 A (BASF COATINGS AG ;MIKOLAJETZ DUNJA (DE); RINK HEINZ PETER (DE)) 16. März 2000 (2000-03-16) Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung...i, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08033

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19600136 A	10-07-1997	WO 9725380 A	17-07-1997
DE 4407415 A	07-09-1995	AT 170902 T	15-09-1998
		AU 692527 B	11-06-1998
		AU 1849595 A	18-09-1995
		BR 9506991 A	16-09-1997
		DE 59503522 D	15-10-1998
		DK 749462 T	07-06-1999
		WO 9523832 A	08-09-1995
		EP 0749462 A	27-12-1996
		ES 2123960 T	16-01-1999
		JP 9509692 T	30-09-1997
		US 5759631 A	02-06-1998
		ZA 9501684 A	12-12-1995
EP 0531249 A	10-03-1993	US 5214086 A	25-05-1993
		AT 161275 T	15-01-1998
		BR 9203430 A	06-04-1993
		CA 2076910 A	05-03-1993
		DE 69223564 D	29-01-1998
		DE 69223564 T	23-07-1998
		ES 2112893 T	16-04-1998
		GR 3026396 T	30-06-1998
		JP 5271617 A	19-10-1993
		MX 9205069 A	01-03-1993
DE 19805421 C	02-06-1999	EP 0936234 A	18-08-1999
WO 0014049 A	16-03-2000	DE 19840605 A	09-03-2000
		AU 5736599 A	27-03-2000