



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 659 821 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 09 D 7/12
C 09 D 5/38
C 08 K 5/07

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

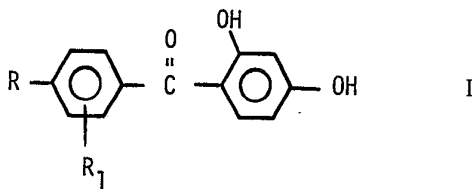
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	3086/83	㉗ Inhaber:	Sandoz AG, Basel
㉑ Anmeldungsdatum:	06.06.1983		
㉓ Priorität(en):	16.06.1982 DE 3222518		
㉔ Patent erteilt:	27.02.1987		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	27.02.1987	㉘ Erfinder:	Avar, Lajos, Dr., Biel-Benken BL Hess, Erwin, Aesch BL

⑤④ **Verwendung von alkylsubstituierten 2,4-Dihydroxybenzophenonen zum Stabilisieren von Einbrennlacken gegen den Abbau durch Licht.**

⑤⑦ Verwendung von alkylsubstituierten 2,4-Dihydroxybenzophenonen, insbesondere von Verbindungen der Formel

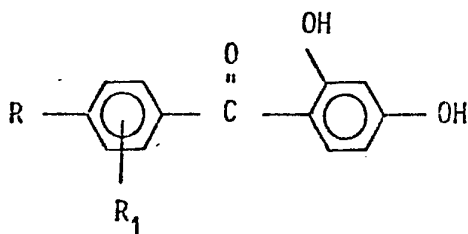


worin R Alkyl(C₃ - 12) und
R₁ Wasserstoff oder Alkyl(C₁ - 8) bedeuten, gegebenenfalls
in Kombination mit weiteren Stabilisatoren, zum Stabili-
sieren von Einbrennlacken gegen den Abbau durch Licht.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung von alkylsubstituierten 2,4-Dihydroxybenzophenonen zum Stabilisieren von Einbrennlacken gegen den Abbau durch Licht.

2. Verwendung nach Patentanspruch 1 von Verbindungen der Formel



worin

R Alkyl(C₃₋₁₂) und

R₁ Wasserstoff oder Alkyl(C₁₋₈) bedeuten, zum Stabilisieren von Einbrennlacken.

3. Verwendung nach Patentanspruch 2 der Verbindung der Formel (I), worin R tert.-Butyl und R₁ Wasserstoff bedeuten.

4. Verwendung nach den Patentansprüchen 1-3 in Kombination mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindungen als weitere Stabilisatoren gegeben den Abbau der Einbrennlacke durch Licht; insbesondere UV-Licht.

5. Verwendung nach den Patentansprüchen 1-4 zum Stabilisieren von Fahrzeuglacken, vorzugsweise von Zweischichtlacken, vorzugsweise von Metallisé-Lacken.

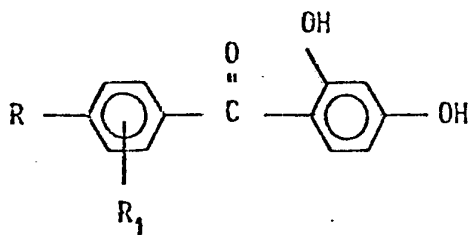
6. Verwendung nach den Patentansprüchen 1-5 in Konzentrationen von 0,02-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Lackmasse von flüssigen Einbrennlacken.

7. Flüssige Einbrennlacke, enthaltend 0,02-5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Lackmasse, eines alkylsubstituierten 2,4-Dihydroxybenzophenons.

8. Gehärtete Einbrennlacke, enthaltend 0,02-5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Lackmasse, eines alkylsubstituierten 2,4-Dihydroxybenzophenons.

Es ist bekannt, Einbrennlacke, insbesondere solche für Autolackierungen mit Lichtstabilisatoren zu stabilisieren. Es wurde nun gefunden, dass ausgewählte Benzophenonverbindungen für diesen Zweck geeignet sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von alkylsubstituierten 2,4-Dihydroxybenzophenonen, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Stabilisatoren, zum Stabilisieren von Einbrennlacken gegen den Abbau durch Licht; insbesondere UV-Licht. Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung von Verbindungen der Formel



worin

R Alkyl(C₃₋₁₂) und

R₁ Wasserstoff oder Alkyl(C₁₋₈) bedeuten, zum Stabilisieren von Einbrennlacken.

R bedeutet vorzugsweise verzweigtes Alkyl wie z.B. Isopropyl, sekundär oder tert.-Butyl, verzweigtes Amyl wie Iso-Amyl oder ein Isomerengemisch wie z.B. von Dodecyl, vorzugsweise tert.-Butyl.

R₁ bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl(C_{1,2}) in 2'-Stellung, vorzugsweise Wasserstoff.

Am bevorzugtesten ist die Verbindung 2,4-Dihydroxy-4'-tert.-butylbenzophenon. Die Verbindungen der Formel (I) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die bevorzugte Verwendung der Verbindungen der Formel (I) ist die Stabilisierung von Fahrzeuglacken, vorzugsweise von Zweischichtlacken, vorzugsweise von Metallisé-Lacken. Dadurch wird deren Gebrauchsechtheit merklich erhöht.

Als Lacke kommen alle Einbrennlacke infrage. Solche werden vorzugsweise bei über 100 °C «eingebrennt» um optimale Eigenschaften zu erhalten. Insbesondere sind in Kombination mit den genannten Lichtschutzmitteln Lacke (sog. Nasslacke) bevorzugt, welche als Bindemittel enthalten: Kombinationen aus ölmodifizierten Polyesterharzen (Ölalkydhharze) und Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Kombinationen aus fremdvernetzenden Polyacrylatharzen und Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Kombinationen aus gesättigten Polyestern und Melamin-Formaldehyd-Harzen oder selbstvernetzende Polyacrylatharze oder auch Polyacrylatharze mit einpolymerisiertem Styrol. Im weiteren kommen ebenso Zweikomponenten Acrylatharzlacke bestehend aus hydroxylgruppenhaltigem Acrylatharz und alifatischen oder aromatischen Isocyanaten infrage, wie auch thermoplastische Polyacrylatharze. Zu nennen sind auch Zweikomponenten-Polyurethanharzlacke bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen und/oder Polyätherharzen, gehärtet mit alifatischen oder aromatischen Isocyanaten. Für Metallisé-Lacke haben vor allem Bedeutung die thermoplastischen Polyacrylatharze oder fremdvernetzende Polyacrylatharze in Kombination mit Butanol-verätherten Melaminharzen sowie auch hydroxygruppenhaltige Polyacrylatharze, gehärtet mit alifatischen Isocyanaten. Ebenso kommen die an sich bekannten Pulverlacke infrage, welche z.B. mit einer Lösung der Verbindung (I) behandelt wurden. Fremdvernetzende Polyacrylatharze sind z.B. beschrieben in H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Berlin, Bd. I, Teil 2, Seite 712 oder auch im US-P 3 062 763.

Die erfindungsgemäss vorgesehenen Verbindungen und solche enthaltende Mischungen, wie oben erwähnt, kann man auch in Gegenwart weiterer Additive verwenden. Solche sind an sich bekannt und z.B. in der DOS 2 606 358 beschrieben. Diese gehören z.B. zur Gruppe der UV-Absorber und Lichtschutzmittel wie die 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinverbindungen, Salicylate, Zimtsäureester, Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, Oxalsäureanilide. Eine bevorzugte Verwendung ist die Kombination der Verbindungen der Formel (I) mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindungen.

Die Zugabe der Verbindung der Formel (I) zum Lack kann in irgendeiner Stufe der Lackherstellung erfolgen, und zwar in fester oder gelöster Form in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Xylol oder Toluol, in einer Konzentration von ca. 10 Gew.-%.

Durch Zugabemengen von 0,02-5 Gew.-% UV-Stabilisator, bezogen auf die gesamte Masse des Einbrennlacks, vornehmlich 0,2-2 Gew.-% gemäss der Formel (I) zu den flüssigen Einbrennlacken können auch die Licht- und Wetterechtheit von organischen Pigmenten in den gehärteten Einbrennlacken deutlich erhöht, die Neigung zur Haarrissbildung von Zweischicht-Lackierungen bei der Bewitterung

deutlich verringert und die Glanzhaltung deutlich verbessert werden.

Dies zeigt sich auch überraschenderweise insbesondere bei Metallisé-Lackierungen, sowie eine hervorragende Langzeitstabilisierung des Klarlackfilmes von Zweischicht-Metallisé-Lackierungen hinsichtlich Haarrissbildung und Glanzhaltung.

Die Stabilisierung von Zweischicht-Metallisé-Lacken, wie üblicherweise in der Automobilindustrie verwendet, kann entweder durch Zugabe in den Grundlack und/oder durch Zugabe zum Klarlack erfolgen. Eine Zugabe zum Klarlack alleine zeigt bereits eine erhebliche Verbesserung der Bewitterungsstabilität.

Erfindungsgemässe Metallisé-Lacke können in vielen Farbtönen und auch in hellen Pastelltönen angefertigt werden.

Beispiel 1

Verwendung im Autodecklack.

Lackaufbau

Aufbau des Zweischicht-Metallisé-Lackes aus einem Grundlack (base coat) und einem Klarlack (top coat) gemäss der folgenden Zusammensetzung:

I. Grundlack, Base coat

Bestehend aus (GT = Gewichtsteile):

15,00 GT	handelsübliches Polyacrylatharz, fremdvernetzend (Viacryl SC 344, Vianova, Wien) (Lieferform 50%-ig in Xylol/Butanol 4:1) gemäss Definition DIN 53 186
2,61 GT	handelsübliches butanolveräthertes Melaminharz, mittelreaktiv, Lieferform 72%-ig in Isobutanol (Maprenal MF 800, Casella) hergestellt durch Polykondensation aus 1 Mol Melamin mit 3–6 Mol Formaldehyd, veräthert mit 3–6 Mol Butanol gemäss Definition DIN 53 187
0,77 GT	n-Butanol
0,26 GT	Kolloidale Kieselsäure
6,70 GT	Xylol
51,75 GT	Celluloseacetobutyrat-Lösung, 20%-ig (Zusammensetzung siehe unten)
3,85 GT	Aluminiumpaste, nicht aufschwimmend (non leafing), Handelsform 65%-ig in Alkylglykolacetat gemäss Definition DIN 55 923
13,54 GT	Butylacetat
5,15 GT	Äthylglykolacetat
0,37 GT	Byketol OK (Verlaufmittel, Gemisch aus hochsiedenden Aromaten, Ketonen und Estern, Siedebereich 160–185 °C;
100,00 GT	

Celluloseacetobutyrat-Lösung

20,00 GT	Celluloseacetobutyrat
	Acetylgehalt ca. 13,6%
	Butyrylgehalt 38,7%
5	Hydroxylgehalt 1,25%
	Viskosität in Poise (d Pa. s), 20%-ig in Aceton: 2,0
10,00 GT	n-Butanol
35,00 GT	Xylol
10	35,00 GT Butylacetat
100,00 GT	

II. Klarlack (top coat)

15	bestehend aus
80,00 GT	Polyacrylatharz (analog Grundlack)
13,90 GT	Melaminharz (analog Grundlack)
4,10 GT	n-Butanol
2,00 GT	Byketol OK (analog Grundlack)
20	100,00 GT

Ausführung:

Lackaufbau Grundlack I eingefärbt zusätzlich mit 0,3 GT Kupferphthalocyaninblau C.I. Pigment Blue 15:1, appliziert durch Spritzen, Schichtstärke ca 25 µ (ohne UV-Stabilisator).

Überlackiert (Spritzapplikation, nach dem Trocknen des Grundlacks)

a) mit Klarlack gemäss II, 25 µ Schichtdicke,
b) mit Klarlack gemäss II enthaltend zusätzlich 1 GT der Verbindung 2,4-Dihydroxy-4'-tert. butylbenzophenon, 25 µ Schichtdicke,

a) und b) eingebrannt 30 Minuten 140 °C.
Bewittert 1 Jahr Florida, 5° Neigung gegen Süden.
Bleiche gemäss Beispiel b) erreichen eine bedeutend bessere Bewertung als diejenigen gemäss Beispiel a).

Beispiel 2

Auf den Grundlack gemäss Beispiel 1/I wird eine Klarlackschicht (top coat) gemäss Beispiel 1/II, welche 2% der Verbindung der Formel 2,4-Dihydroxy-4'-tert.-butylbenzophenon enthält mit einer Spritzapparatur in 20 bis 30 µ Schichtdicke aufgetragen. Die so erhaltenen Filme werden in einem UV-Gerät (UVCON der Fa. Atlas) künstlich beleuchtet. Man erhält ausgezeichnete Resultate.

Beispiel 3

Filme die nach Beispiel 2 hergestellt wurden, werden 3 Stunden lang bei 140 °C thermisch belastet. Durch Remissionsmessung zwischen 290 und 380 nm stellt man fest, dass die Verbindung 2,4-Dihydroxy-4'-tert.-butylbenzophenon noch vollständig vorhanden ist, bzw. unter diesen Bedingungen nicht-flüchtig ist.