



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 08 F 220/00
C 08 F 222/10
C 08 F 8/14
C 09 D 5/20

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

618 193

②① Gesuchsnummer:	10438/73	⑦③ Inhaber:	Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft, Wien (AT)
②② Anmeldungsdatum:	17.07.1973		
③③ Priorität(en):	24.07.1972 AT 6329/72	⑦② Erfinder:	Dipl.-Ing. Laszlo Tulacs, Hitzendorf (AT)
②④ Patent erteilt:	15.07.1980		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.07.1980	⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von isocyanatvernetzbaaren Copolymerisaten sowie deren Verwendung.

⑤⑦ Lösungspolymerisate aus Hydroxylgruppen tragenden α , β -äthylenisch ungesättigten Estern mit anderen copolymerisierbaren Monomeren und einem ausgewogenen Verhältnis von primären und sekundären Hydroxylgruppen, nämlich einem Hydroxylzahlquotienten

OHZ primär

zwischen 1 und 2 und einer Gesamthy-

OHZ sekundär

droxylzahl zwischen 60 und 200 mg/KOH/g werden hergestellt. Hydroxylgruppen können im Bereich des angegebenen Hydroxylzahlquotienten zusätzlich auch durch Umsetzung von gegebenenfalls vorhandenen Carboxylgruppen mit Monoepoxiden eingeführt werden.

Die Produkte zeigen während des Härtens bei der Herstellung von Überzügen aufgrund des ausgeglichenen Härtungsverlaufes eine gleichmässige und schrumpfungsfreie Durchhärtung und ergeben Filme mit ausgezeichneter mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit. Wegen ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Kälte und Vibration eignen sie sich insbesondere für die Lackierung von Wintersportgeräten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung hydroxylgruppenhaltiger, mit Di- oder Polyisocyanaten vernetzbarer Copolymere durch Lösungspolymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man folgende Komponenten copolymerisiert:

- (a) carboxylgruppenfreie, hydroxylgruppenhaltige Ester α, β -äthylenisch ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren mit Di- oder Polyolen, oder Mischester von Polycarbonsäuren mit Monoalkoholen und Di- oder Polyolen,
- (b) copolymerisierbare, hydroxyl- und carboxylgruppenfreie Vinyl- und/oder Vinylidenverbindungen, und gegebenenfalls
- (c) α, β -äthylenisch ungesättigte Carbonsäuren, und dass die Komponenten so gewählt werden, dass der Hydroxylzahlquotient

$$\frac{\text{OH-Zahl primär}}{\text{OH-Zahl sekundär}}$$

im Copolymer zwischen 1 und 2 und dessen Gesamthydroxylzahl zwischen 60 und 200 mg KOH/g Copolymer liegt.

2. Verfahren zur Herstellung hydroxylgruppenhaltiger, mit Di- oder Polyisocyanaten vernetzbarer Copolymere durch Lösungspolymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man folgende Komponenten copolymerisiert:

- (a) carboxylgruppenfreie, hydroxylgruppenhaltige Ester α, β -äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Di- oder Polyolen,
- (b) copolymerisierbare, keine freien Hydroxyl- und Carboxylgruppen tragende Vinyl- und/oder Vinylidenverbindungen, und
- (c) α, β -äthylenisch ungesättigte Carbonsäuren, dass man während oder nach der Copolymerisation freie Carboxylgruppen mit Monoepoxiden unter Bildung hydroxylgruppenhaltiger Ester umsetzt, und dass die Komponenten so gewählt werden, dass sich schliesslich im Endprodukt ein Hydroxylzahlquotient primär/sekundär von 1 bis 2 und eine Gesamthydroxylzahl von 60 bis 200 ergibt.

3. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 erhaltenen Copolymere zur Herstellung von Überzügen in Gegenwart von Di- oder Polyisocyanaten als Härtungsmittel.

4. Verwendung nach Patentanspruch 3 zur Herstellung von Überzügen an Wintersportgeräten.

5. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 2 erhaltenen Copolymere zur Herstellung von Überzügen in Gegenwart von Di- oder Polyisocyanaten als Härtungsmittel.

6. Verwendung nach Patentanspruch 5 zur Herstellung von Überzügen auf Wintersportgeräten.

In der britischen Patentschrift 1.011.162 sowie der deutschen Auslegeschrift 1.121.811 und den deutschen Offenlegungsschriften 1.621.823 und 2.054.231 werden hydroxylgruppenhaltige Copolymerisate beschrieben, die mit Di- oder Polyisocyanaten vernetzt werden können. Allen diesen Produkten ist gemeinsam, dass sie meist nur primäre oder nur sekundäre Hydroxylgruppen zur Reaktion mit dem Isocyanat enthalten. In einzelnen Fällen, wo die Rohstoffe nicht exakt definiert sind, könnte angenommen werden, dass neben sekundären Hydroxylgruppen untergeordnete Mengen von primären Hydroxylgruppen im Copolymerisat zur Verfügung stehen. So kann z. B. das Hydroxypropylmethacrylat, je nach Herstellungsverfahren, 0–30% seiner Hydroxylgruppen als primäre Hydroxylgruppen enthalten.

Es hat sich gezeigt, dass diese Produkte als Bindemittel für Lackierungen, an die sehr extreme Anforderungen gestellt werden, nicht geeignet sind, da sie entweder eine zu starke Schrumpfung und damit eine schlechte Haftung auf verschiedenen Untergründen wie Holz, Aluminium oder ABS-Folie aufweisen oder eine zu lange Aushärtungszeit benötigen, die die Weiterverarbeitung der Werkstücke in den Maschinen zu sehr verzögert.

Es wurde nun gefunden, dass die Schwierigkeiten, die insbesondere bei der serienmässigen Lackierung von Schiern oder anderen Sportgeräten auftreten, überwunden werden können, wenn die in den Überzugsmitteln eingesetzten Copolymerisate ein optimal ausgewogenes Verhältnis von primären und sekundären Hydroxylgruppen in spezifischen Mengen aufweisen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hydroxylgruppenhaltiger, mit Di- oder Polyisocyanaten vernetzbarer Copolymere durch Lösungspolymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass man folgende Komponenten copolymerisiert:

- (a) carboxylgruppenfreie, hydroxylgruppenhaltige Ester α, β -äthylenisch ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren mit Di- oder Polyolen oder Mischester von Polycarbonsäuren mit Monoalkoholen und Di- oder Polyolen,
- (b) copolymerisierbare, hydroxyl- und carboxylgruppenfreie Vinyl- und/oder Vinylidenverbindungen, und gegebenenfalls
- (c) α, β -äthylenisch ungesättigte Carbonsäuren, und dass die Komponenten so gewählt werden, dass der Hydroxylzahlquotient

$$\frac{\text{OH-Zahl primär}}{\text{OH-Zahl sekundär}}$$

im Copolymer zwischen 1 und 2 und dessen Gesamthydroxylzahl zwischen 60 und 200 mg KOH/g Copolymer liegt.

Bei einem abgewandelten Verfahren können der Komponente (c) Monoepoxyverbindungen zur Bildung hydroxylgruppenhaltiger Ester zugesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform dieses Verfahrens kann das erfindungsgemäss erforderliche Verhältnis zwischen primären und sekundären Hydroxylgruppen durch Umsetzung von Carboxylgruppen mit Monoepoxyverbindungen während oder nach der Polymerisation erzielt werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Copolymerisate ergeben in Verbindung mit Di- oder Polyisocyanaten ausgezeichnete Bindemittel für Überzüge, die ohne Zusatz von Vernetzungskatalysatoren störungsfrei durchhärten. Aufgrund der vorhandenen Hydroxylgruppen von unterschiedlicher Reaktivität erfolgt die Härtung in zwei Stufen, die verlaufend ineinander übergehen. Dadurch wird eine gleichmässige schrumpfungsfreie Durchhärtung bewirkt, so dass die Filme besonders gute mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit aufweisen und z. B. gegen Abrieb, Kälte, Vibration, Wasser völlig unempfindlich sind. Die Antrocknung erfolgt rasch, aber nicht schockartig; die Verarbeitungszeit (pot-life) ist mehr als ausreichend.

Die Herstellung der Copolymerisate kann durch radikalische Mischpolymerisation der Monomeren in Lösung bei Rückflusstemperatur unter Verwendung von Reglern erfolgen.

Als Lösungsmittel können wie üblich Lösungsmittel verwendet werden, in denen sowohl die Monomeren als auch die Copolymerisate löslich sind und die kein reaktives H-Atom tragen. Ester, Esteräther, aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Äthylacetat, Butylacetat, Äthylglykolacetat, Xylol, Toluol, etc. sind für das Verfahren geeignet.

Das Molekulargewicht der erfindungsgemäss erhaltenen Copolymerisate kann einen breiten Bereich umfassen; aus verarbeitungstechnischen Gründen werden jedoch niedrige Molekulargewichte bevorzugt.

Geeignete hydroxylgruppentragende Monomere sind:

Monoester der (Meth)acrylsäure mit Glykolen wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol-1,2, Butylenglykol-1,3; Butylenglykol-1,4; mit Polyolen, wie Glycerin, Trimethylolpropan, etc., weiter sind geeignet die Diester der Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure und Aconitsäure mit Glykolen oder Polyolen.

Auch die Mischester der erwähnten Dicarbonsäuren sind geeignet, wobei eine Carboxylgruppe mit Monoalkoholen, z. B. Methanol, Äthanol, Butanol, und die zweite Carboxylgruppe mit Glykolen oder Polyolen verestert ist. Ausserdem können Mischester der Dicarbonsäuren mit Glykolen oder Polyolen verwendet werden.

Für die besondere Ausführungsform der in-situ-Bildung der Hydroxylgruppen aus carboxylgruppenträgenden Monomeren oder Copolymerisaten eignen sich besonders Monoepoxidverbindungen, wie Glycidester von Carbonsäuren mit 9–11 C-Atomen, wobei die Carboxylgruppe an einem tertiären C-Atom gebunden ist. Weiters eignen sich Allylglycidyläther, Phenylglycidyläther und z. B. das Glycid (2,3-Epoxypropa-
 10 nol-1).

Als Comonomere sind geeignet: Die Ester der (Meth)acrylsäure mit Monoalkoholen mit 1–12 Kohlenstoffatomen ohne funktionelle Gruppen, und die Mono- oder Diester der schon früher erwähnten Dicarbonsäuren mit Monoalkoholen mit 1–12 Kohlenstoffatomen.

Weiters werden andere polymerisierbare Vinyl- und/oder Vinylidenverbindungen, wie Styrol, Alkylstyrole, wie o-, m-, p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, α-Methylstyrol, weiters (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid und sonstige polymerisierbare Verbindungen, sofern sie mit den anderen Komponenten mischpolymerisierbar sind, mitverwendet. Selbstverständlich können in allen Fällen auch vorzugsweise halogensubstituierte Verbindungen der obigen Klassen verwendet werden.

Ausserdem ist es möglich, Ester und Äther des Vinylalkohols, wie Methyl-, Äthyl-, Propylvinyläther, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylstearat usw., sofern sie mit den anderen Komponenten mischpolymerisierbar sind, zu verwenden.

Die erhaltenen Mischpolymerisate sind in üblicher Weise mit Di- oder Polyisocyanaten, wie Toluylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat härtbar.

Die erhaltenen Filme zeichnen sich durch grosse Härte, ausserordentliche Elastizität und Haftung auf verschiedensten

Substraten, wie Aluminium, Zink, Kupfer, Holz und Kunststoffen, vor allem ABS-Werkstoffen, aus. Sehr rasche Trocknung und lange Verarbeitungszeiten ermöglichen den Einsatz auf Giessmaschinen. Die Filme weisen überdies eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit auf. Sie sind kältebeständig und gegen Vibration unempfindlich, Eigenschaften, die besonders bei der Lackierung von Wintersportgeräten eine entscheidende Rolle spielen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. Teile sind Gewichtsteile.

Beispiele 1–3:

Vergleichsversuche A und B

Die in Tabelle 1 angegebene Monomerenlösung wird mit 2 Teilen Di-tert.-Butylperoxyd und 2 Teilen tert. Dodecylmerkaptan versetzt und $\frac{1}{3}$ dieser Mischung in einem mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler ausgestatteten Reaktionsgefäss unter Inertgaszufuhr auf Rückflusstemperatur erhitzt. Der Rest der Mischung wird innerhalb von 4 Stunden kontinuierlich zugegeben und die Rückflusstemperatur weitere 6 Stunden gehalten, wobei sowohl nach 2 Stunden als auch nach 4 Stunden jeweils 0,5 Teile Di-tert.-Butylperoxyd, gelöst in 1 Teil Äthylenglykolmonoäthylätheracetat (Äthylglykolacetat), zugegeben werden. Die Reaktion wird bis zu einem Festkörpergehalt von ca. 60% geführt. Die Herstellung der Lacke in allen folgenden Beispielen und Vergleichsversuchen erfolgt nach der eben beschriebenen Methode.

Acrylharz-Bindemittel (60%ig) 65 Teile

Xylol: Äthylglykolacetat:

Methylisobutylketon =

10:7:4

25 Teile

handelsübliches aliphatisches

Polyisocyanat ^{+) :}

handelsübliches aromatisches

Polyisocyanat ^{+) (fest: fest)}

1:1 25 Teile

^{+) Das aliphatische Polyisocyanat ist ein polymerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, 75%, in Äthylglykolacetat/Xylol, 1:1.}

Das aromatische Polyisocyanat ist ein polymerisiertes Reaktionsprodukt aus 3 Mol Trimethylolpropan und einem Isomerengemisch aus 2,4-Toluylendiisocyanat und 2,6-Toluylendiisocyanat, 65%, in Äthylglykolacetat/Xylol, 1:1.

Tabelle 1

Beispiel	1	A ²⁾	2	B ²⁾	3
Monomerenmischung, gelöst in 60 Teilen Äthylglykolacetat	Hydroxyäthylmethacrylat	10	20,9	10	—
	Hydroxypropylmethacrylat ¹⁾	12	—	—	—
	Hydroxypropylacrylat ¹⁾	—	—	10	20
	Dihydroxyäthylitaconat	—	—	—	10
	Dihydroxypropylitaconat-(1,2)	—	—	—	10
	Styrol	40	41,1	42	42
	Vinyltoluol	—	—	—	40
	Äthylacrylat	—	—	—	35
	Butylacrylat	38	38	38	38
	Acrylamid	—	—	—	5
Harzcharakteristik	Festkörpergehalt %	60	59,5	60	59
	Viskosität DIN 53 211, s 50%ig in Äthylglykolacetat	47	53	50	5
	OHZ – Gesamt	90	90	86	86
	OHZ – Primär	57	90	56	26
	OHZ – Sekundär	33	—	30	60
	Hydroxylzahlquotient	1,73	—	1,87	0,43

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel	1	A ²⁾	2	B ²⁾	3
Lackcharakteristik					
Klebfrei (nach min.)	60	120	40	120	30
Potlife (in Stunden) ⁴⁾	18	7	24	9	12
Pendelhärte (König, s) ⁵⁾	104	52	88	61	138
Haftung auf Aluminium (kp/cm ²) ⁶⁾	205	120	190	140	270
Haftung auf ABS-Folie (kp/cm ²) ⁶⁾	170	100	180	120	200
Wasserbeständigkeit (24 Stunden/25°C) ⁷⁾	U	LB	U	B	U

Erläuterungen zur Tabelle 1

1. Das eingesetzte Monomere hatte ein Verhältnis von primären zu sekundären Hydroxylgruppen von 30:70

2. Vergleichsversuch

3. Zeitspanne zwischen Egalisierung der reaktiven Komponenten und dem Gelierungspunkt. In dieser Zeitspanne zeigt die Mischung keinen besonderen Viskositätsanstieg und ist gut verdünn- und verarbeitbar.

4. gemessen 24 Stunden nach Auftrag der Lackfilme auf Glas

5. Bestimmung durch Stirnzugversuch:

Zwischen zwei Eisenstäben mit rundem Querschnitt wird die Probe (lackiertes Blech oder Folie) verklebt und die Kraft bestimmt, bei der der Überzug von der Unterlage gerissen wird. Voraussetzung ist, dass die Verklebung stärker als die Haftfestigkeit des Lackes am Blech ist.

7) U = Unverändert

E = Erweichung

LB = Leichte Blasenbildung

B = Blasenbildung

Beispiel 4

15 Teile	Hydroxyäthylacrylat
8,6 Teile	Methacrylsäure
24 Teile	Glycidylester einer tert. Carbonsäure mit 9–11 Atomen und einer Säurezahl von 300 mg KOH/g
45 Teile	Styrol
7,4 Teile	Äthylacrylat
60 Teile	Äthylglykolacetat
2 Teile	Di-tert. butylperoxid
2 Teile	tert. Dodecylmerkaptan

werden gemischt und analog Beispiel 1 bis zu einem Festkörpergehalt von 60% polymerisiert bzw. in situ mit der Monoepoxyverbindung umgesetzt.

Beispiel 5

5,0 Teile	Hydroxyäthylacrylat
7,2 Teile	Acrylsäure
7,4 Teile	Glycid (2,3-Epoxypropanol-1)
40,4 Teile	Styrol
40 Teile	Butylacrylat
60 Teile	Äthylglykolacetat
2 Teile	Di-tert. butylperoxid
2 Teile	tert. Dodecylmerkaptan

werden analog Beispiel 4 bis zu einem Festkörpergehalt von 60% polymerisiert bzw. umgesetzt.

15

Beispiel 6

11,5 Teile	Acrylsäure
20,0 Teile	Hydroxybutylacrylat-(1,4)
15,0 Teile	Vinylacetat
20,5 Teile	Methylmethacrylat
33,0 Teile	Butylacrylat
60,0 Teile	Äthylglykolacetat
2,0 Teile	Di-tert. butylperoxid
3,0 Teile	tert. Dodecylmerkaptan

20

25

werden analog zu Beispiel 1 bis zu einem Festkörpergehalt von 60% polymerisiert und anschließend mit 18,5 Teilen Allylglycidyläther bei Rückflusstemperatur bis zu einer Säurezahl von 8,2 mg KOH/g und einem Festkörpergehalt von 65% umgesetzt.

30

Beispiel 7

7,1 Teile	Acrylsäure
15,0 Teile	Hydroxyäthylmethacrylat
5,0 Teile	Acrylnitril
45,0 Teile	tert. Butylstyrol
27,9 Teile	2-Äthylhexylmethacrylat
60,0 Teile	Methylglykolacetat
2,0 Teile	Di-tert. butylperoxid
2,0 Teile	tert.-Dodecylmerkaptan
15,1 Teile	Phenylglycidyläther

35

40

wird analog Beispiel 6 polymerisiert bzw. umgesetzt.

Zur Erreichung des Festkörpergehaltes genügen in diesem Fall 0,5 Teile Di-tert.-butylperoxid, gelöst in 1 Teil Methylglykolacetat.

45

Beispiel 8

20 Teile	Hydroxyoxapentylmaleinat – 1,5
5,4 Teile	Styrol
23,6 Teile	des Glycidylesters aus Beispiel 3
60,0 Teile	Äthylglykolacetat
2,0 Teile	Di-tert. butylperoxid
3,0 Teile	tert. Dodecylmerkaptan

50

55

werden analog Beispiel 4 polymerisiert bzw. umgesetzt.

Zur Erreichung des Festkörpergehaltes müssen weitere 0,5 Teile Di-tert.-butylperoxid, gelöst in 1,0 Teilen Äthylglykolacetat nach 6 Stunden Reaktionsdauer nachgegeben werden.

Die Harz- und Lackcharakteristika der Beispiele 4 bis 8 sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

60

Tabelle 2

Beispiel		4	5	6	7	8
Harzcharakteristik	Festkörpergehalt %	59,5	61	65	65,5	59
	Viskosität DIN 53 211, s 50%ig in Äthylglykolacetat	78	65	80	120 ^{a)}	225
	Säurezahl mg KOH/g	8,7	5,7	8,2	8,1	12
	OHZ – Gesamt	128,5	160	139	122	112
	OHZ – Primär	72,5	104	78	65	56
	OHZ – Sekundär	56	56	61	57	56
	Hydroxylzahlquotient	1,3	1,86	1,28	1,15	1,0
Lackcharakteristik	Klebfrei (nach min.)	60	30	40	60	
	Potlife (in Stunden) ⁴⁾	15	12	15	20	
	Pendelhärte (König, s) ⁵⁾	112	118	109	84	
	Haftung auf Aluminium (kp/cm ²) ⁶⁾	180	240	170	200	
	Haftung auf ABS-Folie (kp/cm ²) ⁶⁾	210	170	140	210	
	Wasserbeständigkeit (24 Stunden/25° C) ⁷⁾	E	U	U	U	

^{4)–7)} siehe Tabelle 1

^{a)} 50%ig in Methylglykolacetat