

(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. November 2001 (08.11.2001)

PCT

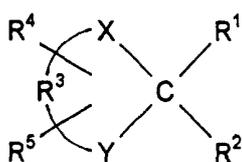
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/83579 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/28, 18/62, C09D 175/04 (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohofener Weg 44, 48153 Münster (DE). BITTER, Simone [DE/DE]; Freiherr-von-Twickel-Str. 22, 48308 Senden (DE). HAGEMEISTER, Edeltraud [DE/DE]; Am Fiskendieh 31, 48268 Greven (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04700
- (22) Internationales Anmeldedatum: 26. April 2001 (26.04.2001) (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (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.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 21 139.9 29. April 2000 (29.04.2000) 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, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (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): BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch 44 A, 48163 Münster

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MULTI-COMPONENT COATINGS, ADHESIVES AND SEALANTS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MEHRKOMPONENTENBESCHICHTUNGSSTOFFE, -KLEBSTOFFE UND -DICHTUNGSMASSEN UND IHRE VERWENDUNG



(1)

(57) Abstract: The invention relates to multi-component coatings, adhesives and sealants, containing a (meth)acrylate copolymer (A), which consists of up to 90 wt.-% in relation to (A) of polymerized monomers containing hydroxyl groups, (a1) 20 to 90 wt.-% of said monomers in relation to (A) representing 4-hydroxybutyl(meth)acrylate and/or 2-alkyl-propane-1,3-diole-mono(meth)acrylate and (a2) 0 to 40 wt.-% in relation to (A) representing other monomers containing hydroxyl groups; and (B) an adduct, which can be produced from (b1) a diisocyanate and (b2) a compound of the general formula (I) comprising a group reactive to isocyanate. In said formula R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represent hydrogen atoms or alkyl groups, X and Y represent oxygen atoms, sulphur atoms or a group >N-R<sup>6</sup>, where R<sup>6</sup> = an alkyl group or aryl group, R<sup>3</sup> represents an alkylene group and R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> represent hydrogen atoms, groups reactive to isocyanate or R<sup>6</sup> groups; whereby R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> or R<sup>6</sup> contain a group reactive to isocyanate or R<sup>4</sup> or R<sup>5</sup> is a functional group reactive to isocyanate, whereby R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> or R<sup>6</sup> - if present have no groups reactive to isocyanate and the molar ratio of isocyanate groups in (b1) to the groups reactive to isocyanate in the compound of formula (I) is 1.0.

(57) Zusammenfassung: Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe. -klebstoffe und -dichtungsmassen, enthaltend ein (Meth)Acrylat-copolymerisat (A), das bezogen auf (A), bis zu 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren einpolymerisiert enthält, wovon (a1) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf (A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und (a2) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige Monomere darstellen; und (B) ein Addukt, herstellbar aus (b1) einem Diisocyanat und (b2) einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) mit einer isocyanatreaktiven Gruppe, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoffatome oder Alkylreste, X und Y Sauerstoffatome, Schwefelatome oder >N-R<sup>6</sup> mit R<sup>6</sup> = Alkylrest oder Arylrest, R<sup>3</sup> Alkylrest und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoffatome, isocyanatreaktive Gruppen oder Reste R<sup>6</sup> bedeuten; wobei R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> oder R<sup>6</sup> eine isocyanatreaktive Gruppe enthält oder R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe ist, wobei R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> oder R<sup>6</sup> - sofern vorhanden - keine isocyanatreaktiven Gruppen aufweisen und das Molverhältnis von Isocyanatgruppen in (b1) zu den isocyanatreaktiven Gruppen in der Verbindung I bei 1,0 liegt.

WO 01/83579 A1



**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.*

## **Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen und ihre Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -  
5 klebstoffe und -dichtungsmassen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung  
die Verwendung der neuen Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe zur  
Herstellung von neuen Klarlackierungen oder farb- und effektgebenden  
Unidecklackierungen, Basislackierungen und Mehrschichtlackierungen in der  
Kraftfahrzeugserienlackierung und -reparaturalackierung, der Lackierung von  
10 Bauwerken im Innen- und Außenbereich, der Möbel-, Fenster- und  
Türenlackierung sowie der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating,  
Container Coating und der Imprägnierung von elektrotechnischen Bauteilen. Des  
weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen  
Mehrkomponentenklebstoffe und -dichtungsmassen für die Herstellung von  
15 neuen Klebschichten und Dichtungen, insbesondere auf den vorstehend  
aufgeführten Anwendungsgebieten.

Zweikomponentenbeschichtungsstoffe, die – ganz allgemein –  
Reaktivkomponenten mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen, übliche und  
20 bekannte Polyisocyanate sowie Addukte von Diisocyanaten und Dioxolanen,  
Dioxanen oder Oxazolidinen, die eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe  
aufweisen, im Molverhältnis 1 : 1 enthalten, sind aus der deutschen  
Patentanmeldung DE 196 09 617 A 1 bekannt.

25 Nach Seite 3, Zeile 68, bis Seite 4, Zeile 10, handelt es sich bei den  
Reaktivkomponenten inter alia um hydroxyfunktionelle Polymere mit einem  
Gehalt an Hydroxylgruppen von 0,1 bis 20 Gew.-% (entsprechend 33 bis 660 mg  
KOH/g). Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymeren beträgt  
vorzugsweise 1.000 bis 100.000. Die Polymeren enthalten vorzugsweise mehr als  
30 50 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylat, Vinylaromaten mit bis zu 20  
Kohlenstoffatomen, Vinylester von bis zu 20 Kohlenstoffatomen enthaltenden

Carbonsäuren, Vinylhalogenide, nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigte Nitrile und deren Mischungen. Bevorzugt werden Polymere, die bis zu 60 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl(meth)acrylate, Styrol oder deren Mischungen enthalten.

5

Darüber hinaus enthalten die Polymeren hydroxyfunktionelle Monomere, entsprechend dem obigen Hydroxylgruppengehalt, sowie weitere Monomere wie nicht näher spezifizierte ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide.

10

Nach Seite 9, Zeilen 30 bis 45, „Herstellung und Prüfung der Klarlacke mit den Verbindungen A – Zweikomponentensystem“ wird das hydroxyfunktionelle Vinylpolymerisat Lumitol® H 136 der BASF Aktiengesellschaft mit einer OH-Zahl von 136 mg KOH/g als Reaktivkomponente verwendet. Diese bekannten  
15 Klarlacke weisen einen hohen Festkörpergehalt von bis zu 76 Gew.-% auf. Die hieraus hergestellten Klarlackierungen weisen gute mechische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Härte und Flexibilität, sowie eine hohe Chemikalienbeständigkeit auf.

20 Die aus DE 196 09 617 A 1 bekannten Zweikomponentenbeschichtungsstoffe sind indes nicht so breit anwendbar, wie es eigentlich wünschenswert wäre. Außerdem muß ihre Standzeit, d.h. die Zeit, innerhalb derer sie nach dem Vermischen der beiden Komponenten einwandfrei verarbeitbar sind und einwandfreie Beschichtungen liefern, noch verlängert werden.

25

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 197 09 465 A 1 sind thermisch härtbare Beschichtungsstoffe auf der Basis hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel und Vernetzungsmittel, welche mit Hydroxylgruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, bekannt. Sie weisen nach ihrer Aushärtung ein Speichermodul  
30 E' im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7,6}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan\delta$  bei 20 °C von maximal 0,10 auf, wobei das Speichermodul E' und der

Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien  
Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen wurden. Als Bindemittel  
werden inter alia (Meth)Acrylatcopolymerisate verwendet, die 4-  
Hydroxybutylmethacrylat einpolymerisiert enthalten. Die aus den bekannten  
5 Beschichtungsstoffen hergestellten Beschichtungen sind kratzfest und  
chemikalienstabil. Indes muß das bereits erreichte Niveau der Kratzfestigkeit für  
besonders anspruchsvolle Verwendungszwecke, beispielsweise in der Serien- und  
-reparaturalackierung von besonders hochwertigen Automobilen der Oberklasse  
weiter verbessert werden. Außerdem sollten die bekannten Beschichtungen noch  
10 besser polierbar sein.

Methylpropan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und seine Polymerisate mit niedrigem  
Molekulargewicht sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 32 34 045 A 1  
bekannt. Die Polymerisate werden zur Herstellung lichtempfindlicher  
15 Zusammensetzung verwendet, welche der bildmäßigen Belichtung dienen. Es ist  
nicht bekannt, ob sie sich auch für die Herstellung von  
Mehrkomponentenbeschichtungsstoffen, -klebstoffen oder -dichtungsmassen  
eignen.

20 In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 198 50 210.9  
wird die Verwendung von 2-Methyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat für die  
Herstellung von (Meth)Acrylatcopolymerisaten beschrieben. Die betreffenden  
(Meth)Acrylatcopolymerisate dienen der Herstellung von  
Mehrkomponentenbeschichtungsstoffen, -klebstoffen und -dichtungsmassen. Die  
25 Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe liefern kratzfeste Beschichtungen,  
insbesondere Klarlackierungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die bekannten  
Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe unter vollem Erhalt des bereits erreichten  
30 Eigenschaftsprofils weiterzuentwickeln, so daß neue vorteilhafte  
Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe resultieren, die einen hohen

Festkörpergehalt bei niedriger Viskosität und eine lange Standzeit haben und Beschichtungen, insbesondere Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebende Unidecklackierungen, Basislackierungen und Mehrschichtlackierungen liefern, die außer einer hohen Härte, Flexibilität und Chemikalienbeständigkeit auch noch  
5 einen hervorragenden Verlauf, eine sehr gute Zwischenschichthaftung, einen hervorragenden optischen Gesamteindruck, eine sehr gute Witterungsbeständigkeit, eine sehr hohe Kratzfestigkeit und eine sehr gute Polierbarkeit aufweisen. Außerdem ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die bislang bekannten Zweikomponentenklebstoffe und -  
10 dichtungsmassen weiterzuentwickeln, so daß neue Mehrkomponentenklebstoffe und -dichtungsmassen mit einem hohen Festkörpergehalt bei niedriger Viskosität und einer lange Standzeit resultieren, die Klebschichten von besonders hoher Klebkraft und Dichtungen von besonders hoher Dichtungsfähigkeit auch gegenüber chemisch aggressiven Stoffen liefern.

15

Demgemäß wurden die neuen Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen gefunden, enthaltend

(A) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat einer OH-Zahl von 130 bis  
20 200, einer Glasübergangstemperatur von  $-35$  bis  $+60^{\circ}\text{C}$ , eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 1.000 bis 5.000 Dalton und eines massenmittleren Molekulargewichts von 2.000 bis 20.000 Dalton, das, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), bis zu 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a)  
25 einpolymerisiert enthält, wovon

(a1) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und

30

- (a2) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere darstellen;

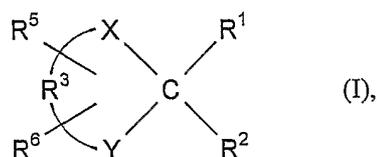
5 und

- (B) mindestens ein Addukt, herstellbar aus

- (b1) mindestens einem Diisocyanat und

10

- (b2) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe:



15

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>: unabhängig von einander = Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

20

X und Y: unabhängig voneinander = Sauerstoffatom, Schwefelatom oder ein Rest >N-R<sup>6</sup>, worin R<sup>6</sup> = aliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenstoffketten durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder aromatische Gruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen;

25

R<sup>3</sup>: Alkylenrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen;

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>: unabhängig voneinander Wasserstoffatome,  
isocyanatreaktive funktionelle Gruppen oder  
5 Reste R<sup>6</sup>;

mit der Maßgabe, daß ein Rest R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> oder R<sup>6</sup> eine  
isocyanatreaktive funktionelle Gruppe enthält oder ein Rest R<sup>4</sup> oder  
R<sup>5</sup> eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe ist, wobei die  
10 anderen Reste R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> oder R<sup>6</sup> – sofern vorhanden – keine  
isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aufweisen;

wobei das Molverhältnis von Isocyanatgruppen in den Diisocyanaten (b1)  
zu den isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Verbindung I bei  
15 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8 liegt.

Im folgenden werden die neuen Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -  
klebstoffe und -dichtungsmassen der Kürze halber als „erfindungsgemäße  
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen“ bezeichnet.

20

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer Klarlackierung durch  
Applikation eines Klarlacks auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat oder  
eine hierauf befindliche Lackierung gefunden, bei dem man den  
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff als Klarlack verwendet.

25

Des weiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder  
effektgebenden Lackierung durch Applikation eines pigmentierten Unidecklacks  
auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, bei dem man den  
erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff als Unidecklack verwendet.

30

Nicht zuletzt wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effktgebenden Mehrschichtlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch

- 5 (1) Applikation eines Basislacks auf das Substrat
- (2) Trocknung und/oder partielle Härtung oder vollständige Härtung der Basislackschicht,
- 10 (3) Applikation eines Klarlacks auf die getrocknete und/oder partiell gehärtete Basislackschicht oder die gehärtete Basislackierung und
- (4) Gemeinsame Härtung der Klarlackschicht mit der Basislackschicht oder separate Härtung der Klarlackschicht,
- 15 gefunden, bei dem man
- (a) einen an sich bekannten Basislack und als Klarlack den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff,
- 20 (b) einen an sich bekannten Klarlack und als Basislack den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff oder
- (c) als Basislack und als Klarlack einen pigmentierten und einen nicht
- 25 pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff verwendet.

Nicht zuletzt wurde das neue Verfahren zur Herstellung neuer Klebschichten und/oder Dichtungsmassen auf und in grundierten und ungrundierten Substraten gefunden, bei dem man erfindungsgemäße Klebstoffe und/oder Dichtungsmassen

30 auf und/oder in die Substrate appliziert und härtet.

Im folgenden werden die neuen Verfahren zusammenfassend als „erfindungsgemäße Verfahren“ bezeichnet.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

5

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch die spezielle Kombination eines ausgewählten (Meth)Acrylatcopolymerisats (A) und eines Addukts (B), die das vorzügliche  
10 Eigenschaftsprofil der neuen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie der hieraus hergestellten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen hervorruft, gelöst werden konnte. Außerdem überraschte die außerordentlich breite Anwendbarkeit der speziellen Kombination. Des weiteren überraschte das gute Reflow-Verhalten der  
15 erfindungsgemäßen Beschichtungen.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sind Mehrkomponentensysteme. Dies bedeutet, daß ihre hochreaktiven Bestandteile auf mehrere Komponenten, die für sich selbst gesehen lagerstabil  
20 sind, verteilt vorliegen und erst vergleichsweise kurz vor der Anwendung zusammengegeben werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „vergleichsweise kurz“ einen Zeitraum von 1 min bis 24 h und „lagerstabil“, daß die betreffende Komponente mindestens 24 h, vorzugsweise mindestens eine Woche ohne Zersetzung und/oder vorzeitige Vernetzung gelagert werden kann.  
25 Vorzugsweise liegen die Bestandteile auf zwei Komponenten verteilt vor, wobei die Bindemittel sowie ggf. die Reaktivverdünner in der einen und die Vernetzungsmittel in der anderen Komponente vorliegen.

Bei der ersten Komponente der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen handelt es sich um die bindemittelhaltige Komponente.  
30

Der wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäß zu verwendenden bindemittelhaltigen Komponente ist mindestens ein Bindemittel. Erfindungsgemäß handelt es sich dabei um mindestens ein  
5 (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) mit speziellen Eigenschaften und einer speziellen Zusammensetzung.

So weist das erfindungsgemäß zu verwendende (Meth)Acrylatcopolymerisat (A)

- 10 - eine OH-Zahl von 130 bis 200, vorzugsweise 135 bis 190, bevorzugt 140 bis 185 und insbesondere 145 bis 180 mg KOH/g,
- eine Glasübergangstemperatur von -35 bis +60, insbesondere -20 bis +40°C,
- 15 - ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 5.000 Dalton, insbesondere 2.000 bis 4.500 Dalton, und
- ein massenmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 20.000 Dalton,  
20 insbesondere 4.000 bis 16.000 Dalton, auf.

Das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) enthält, jeweils bezogen auf (A), bis zu 90, vorzugsweise bis zu 88, bevorzugt bis zu 86, besonders bevorzugt bis zu 84, ganz besonders bevorzugt bis zu 82 und insbesondere bis zu 80 Gew.-% an  
25 hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert, wovon

- (a1) 20 bis 90, vorzugsweise 22 bis 88, bevorzugt 24 bis 86, besonders bevorzugt 26 bis 84, ganz besonders bevorzugt 28 bis 82 und insbesondere  
30 30 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat

(A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und

- (a2) 0 bis 40, vorzugsweise 1 bis 38, bevorzugt 2 bis 36, besonders bevorzugt 3 bis 34, ganz besonders bevorzugt 4 bis 32 und insbesondere 6 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere darstellen.

Beispiele geeigneter 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylate (a1) sind 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl- oder 2-n-Butyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat, wovon 2-Methyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat besonders vorteilhaft ist und erfindungsgemäß bevorzugt verwendet wird.

Beispiele geeigneter sonstiger hydroxylgruppenhaltiger olefinisch ungesättigter Monomere (a2) sind Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, die (i) sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder (ii) durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutylmethacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan- oder Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol; oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Diese höherfunktionellen Monomeren (a2) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche Mengen

zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogeleilchen vorliegen.

- 5 Des weiteren kommt ethoxylierter und/oder propoxylierter Allylalkohol, der von der Firma Arco Chemicals vertrieben wird, oder 2-Hydroxyalkylallylether, insbesondere 2-Hydroxyethylallylether, als Monomere (a2) in Betracht. Sofern verwendet, werden sie vorzugsweise nicht als alleinige Monomere (a2), sondern in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das
- 10 (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), eingesetzt.

Des weiteren kommen Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen je Molekül, insbesondere eine

15 Versatic®-Säure, oder anstelle der Umsetzungsprodukte eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg

20 Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Versatic®-Säuren«, Seiten 605 und 606), umgesetzt wird.

Darüber hinaus enthalten die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) weitere olefinisch ungesättigte Monomere (a3), deren Anteil an (A) mindestens 10, vorzugsweise

25 mindestens 12, bevorzugt mindestens 14, besonders bevorzugt mindestens 16, ganz besonders bevorzugt mindestens 18 und insbesondere mindestens 20 Gew.-% beträgt.

Beispiele geeigneter Monomere (a3) sind

30

Monomere (a31):

Im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; 5 cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht Mn von 10 vorzugsweise 550 Dalton oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)Acrylsäurederivate (weitere Beispiele geeigneter Monomere (a2) dieser Art sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A 1, Spalte 3, Zeile 65, bis Spalte 4, Zeile 20, bekannt). Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder - 15 cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Hinsichtlich der 20 Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a31) gilt das vorstehend bei den Monomeren (a2) Gesagte.

#### Monomere (a32):

Mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül 25 tragende ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein Gemisch aus solchen Monomeren. Als Komponente (a32) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. 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, 30 Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a32) verwendet

werden. Als Monomere (a32) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester sowie Vinylbenzoesäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere) oder  
5 Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere). in Betracht. Weitere Beispiele säuregruppenhaltiger Monomere (a32) sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A 1, Spalte 2, Zeile 58, bis Spalte 3, Zeile 8, oder aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/49205, Seite 3, Zeilen 23 bis 34, bekannt.

10 Monomere (a33):

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 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  
15 Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an  
20 einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentramer, Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten  
25 aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

Monomere (a34):

N,N-Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere), N,N-Diethylaminostyrol  
30 (alle Isomere), Allylamin, Crotylamin, 2-Amino- oder 2-N-Methyl-, 2-N,N-Dimethyl-, 2-N-Ethyl-, 2-N,N-Diethyl-, 2-N-Propyl-, 2-N,N-Dipropyl-, 2-N-

Butyl-, 2-N,N-Dibutyl-, 2-N-Cyclohexyl- oder 2-N,N-Cyclohexyl-methyl-amino-  
 oder 2-N,N,N,N-Tetramethylammonium- oder 2-N,N-Dimethyl-N,N-  
 diethylammonium-, 2-Tetramethylphosphonium- oder 2-Triethylsulfonium-  
 ethylacrylat, -ethylmethacrylat, -propylacrylat oder -propylmethacrylat oder 3-  
 5 Amino- oder 3-N-Methyl-, 3-N,N-Dimethyl-, 3-N-Ethyl-, 3-N,N-Diethyl-, 3-N-  
 Propyl-, 3-N,N-Dipropyl-, 3-N-Butyl-, 3-N,N-Dibutyl-, 3-N-Cyclohexyl- oder 3-  
 N,N-Cyclohexyl-methyl-amino- oder 3-N,N,N,N-Tetramethylammonium- oder 3-  
 N,N-Dimethyl-N,N-diethylammonium-, 3-Tetramethylphosphonium- oder 3-  
 Triethylsulfonium-propylacrylat oder -propylmethacrylat.

10

Monomere (a35):

Diarylethylene, insbesondere solche der allgemeinen Formel V:



15

worin die Reste  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  jeweils unabhängig voneinander für  
 Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-,  
 Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl-  
 oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der  
 20 Variablen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  für substituierte oder unsubstituierte Aryl-,  
 Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder  
 unsubstituierte Arylreste, stehen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl,  
 Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-  
 Ethylhexyl. Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl  
 25 oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind  
 Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.  
 Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -  
 Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl,  
 Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere  
 30 Phenyl. Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder  
 Propan-1,3-diyl-benzol. Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3- oder

4-Phenylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl. Vorzugsweise handelt es sich bei den Arylresten  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  und/oder  $R^{10}$  um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Die in den Resten  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  und/oder  $R^{10}$  gegebenenfalls vorhandenen Substituenten sind elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amiongruppen. Besonders vorteilhaft sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans- Stilben, Vinyliden-bis(4-N,N-dimethylaminobenzol), Vinyliden-bis(4-aminobenzol) oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol), insbesondere Diphenylethylen (DPE), weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (a35) eingesetzt, um die Copolymerisation in vorteilhafter Weise derart zu regeln, daß auch eine radikalische Copolymerisation in Batch-Fahrweise möglich ist.

20

Monomere (a36):

Cyclische und/oder acyclische Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien.

25

Monomere (a37):

Amidogruppenhaltige Monomere wie (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-, N-Cyclohexyl-, N,N-Cyclohexyl-methyl- und/oder N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-

(meth)acrylsäureamid; carbamatgruppenhaltige Monomere wie (Meth)Acryloyloxyethylcarbammat oder (Meth)Acryloyloxypropylcarbammat; oder harnstoffgruppenhaltige Monomere wie Ureidoacrylat oder -methacrylat;

5 Monomere (a38):

Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.

10 Monomere (a39):

Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, Vinyltoluol, Diphenylethylen oder alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol;

Monomere (a310):

15 Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;

Monomere (a311):

Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendihalogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid oder Vinylidendifluorid; N-  
20 Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon; 1-Vinylimidazol; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-  
25 2-ethylheptansäure.

Monomere (a312):

Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.

30

Monomere (a313):

Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  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 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A 1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A 1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

und/oder

15 Monomere (a314):

Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer Hydroxylgruppenthaltiger.

20 Monomere (a2).

Die Monomeren (a1) und (a3) sowie ggf. (a2) werden so ausgewählt, daß die vorstehend angegebenen OH-Zahlen und Glasübergangstemperaturen resultieren. Außerdem werden die Monomeren (a3), die reaktive funktionelle Gruppen enthalten, nach Art und Menge so ausgewählt, daß sie die Vernetzungsreaktionen der Hydroxylgruppen mit den nachstehend beschriebenen Addukten (B) und/oder Vernetzungsmitteln (C) in der zweiten Komponente nicht inhibieren oder völlig verhindern.

30 Die Auswahl der Monomeren (a) zur Einstellung der Glasübergangstemperaturen kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der

die Glasübergangstemperaturen von Poly(meth)acrylaten näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

$$5 \quad \frac{1}{T_g} = \sum_{n=1}^x \frac{W_n}{T_{g_n}}; \quad \sum_{n=1}^x W_n = 1$$

- $T_g$  = Glasübergangstemperatur des Poly(meth)acrylats;  
 $W_n$  = Gewichtsanteil des n-ten Monomers;  
 10  $T_{g_n}$  = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer und  
 $x$  = Anzahl der verschiedenen Monomeren.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden  
 15 (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) weist auch keine verfahrenstechnischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen radikalisch initiierten Copolymerisation in Masse, Lösung, Emulsion, Miniemulsion oder Mikroemulsion unter Normaldruck oder Überdruck in  
 20 Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren bei Temperaturen von 50 bis 200°C.

Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentanmeldungen DE 197 09 465 A 1, DE 197 09 476 A 1, DE 28 48 906 A 1,  
 25 DE 195 24 182 A 1, DE 198 28 742 A 1, DE 196 28 143 A 1, DE 196 28 142 A 1, EP 0 554 783 A 1, WO 95/27742, WO 82/02387 oder WO 98/02466 beschrieben.

Beispiele geeigneter radikalischer Initiatoren sind Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder  
 30 tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-hexanoat oder tert.-Butylper-2-

ethylhexanoat; Peroxodicarbonate; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azoinitiatoren, beispielsweise Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Es  
5 können auch Kombinationen der vorstehend beschriebenen Initiatoren eingesetzt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren werden in der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 3, Zeile 49, bis Seite 4, Zeile 6,  
10 beschrieben.

Vorzugsweise werden vergleichsweise große Mengen an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und des Initiators, besonders bevorzugt  
15 0,2 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 10 Gew.-% beträgt.

Des weiteren können Thiocarbonylthio-Verbindungen oder Mercaptane wie Dodecylmercaptan als Kettenübertragungsmittel oder Molekulargewichtsregler  
20 verwendet werden.

Vorzugsweise werden die (Meth)Acrylacopolymerisate (A) nach Art und Menge so ausgewählt, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, -klebstoffe und -  
dichtungsmassen nach ihrer Aushärtung ein Speichermodul E' im  
25 gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7,6}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan\delta$  bei 20 °C von maximal 0,10 aufweisen, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen worden sind (vgl. hierzu das deutsche Patent DE 197 09 467 C 2).

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen an den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) kann breit variieren. Der Gehalt richtet sich insbesondere nach der Funktionalität der Bindemittel einerseits und der Funktionalität der nachstehend beschriebenen Addukte (B) und der Vernetzungsmittel (D) andererseits. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 5,0 bis 80, bevorzugt 6,0 bis 75, besonders bevorzugt 7,0 bis 70, ganz besonders bevorzugt 8,0 bis 65 und insbesondere 9,0 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.

10

Die erfindungsgemäß zu verwendende Bindemittelkomponente kann übliche und bekannte Zusatzstoffe (C) in wirksamen Mengen enthalten. Wesentlich ist, daß sie nicht die Vernetzungsreaktionen inhibieren oder völlig verhindern.

15 Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (C) sind farb- und/oder effektgebende Pigmente, organische und anorganische, transparente oder opake Füllstoffe, Nanopartikel, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner, niedrig siedende organische Lösemittel und hochsiedende organische Lösemittel („lange Lösemittel“), Wasser, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, 20 thermolabile radikalische Initiatoren, Photoinitiatoren und –Cointiatoren, sonstige zusätzliche Bindemittel, Vernetzungsmittel, wie sie in Einkomponentensystemen verwendet werden, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netz- und Dipergiermittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, 25 filmbildende Hilfsmittel, Sag control agents (SCA), rheologiesteuernde Additive (Verdicker), Flammenschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Mattierungsmittel, Vorstufen organisch modifizierter Keramikmaterialien oder zusätzliche Bindemittel.

30

Art und Menge der Zusatzstoffe (C) richten sich nach dem Verwendungszweck der mit Hilfe der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe hergestellten Beschichtungen.

- 5 Dient beispielsweise ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff der Herstellung von Unidecklackierungen oder Basislackierungen, enthält er üblicherweise farb- und/oder effektgebende Pigmente (C) sowie gegebenenfalls opake Füllstoffe. Dient ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff beispielsweise der Herstellung von Klarlackierungen oder Sealer – was der bevorzugte Verwendungszweck ist –,  
10 sind diese Zusatzstoffe (C) naturgemäß in dem betreffenden Beschichtungsstoff nicht enthalten.

Beispiele geeigneter Effektpigmente (C) sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte  
15 Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

20

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (C) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente (C) sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon  
25 Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

- 30 Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe (C) sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide

wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

5

Beispiele geeigneter thermisch härtpbarer Reaktivverdünner (C) sind stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hypervverzweigte Verbindungen oder Dendrimere, wie sie beispielsweise in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 198 50 243 beschrieben  
10 werden.

Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härtpbarer Reaktivverdünner (C) sind die in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort  
15 »Reaktivverdünner« beschrieben.

Beispiele geeigneter niedrigsiedender organischer Lösemittel (C) und hochsiedender organischer Lösemittel (C) („lange Lösemittel“) sind Ketone wie Methylethylketon oder Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat oder  
20 Butylacetat, Ether wie Dibutylether oder Ethylenglykol-, Diethylenglykol-, Propylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol- oder Dibutylenglykoldimethyl-, -diethyl- oder -dibutylether, N-Methylpyrrolidon oder Xylole oder Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha® oder Solvesso®.

25

Beispiele geeigneter thermolabiler radikalischer Initiatoren (C) sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether.

30

Beispiele geeigneter Katalysatoren (C) für die Vernetzung sind Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat.

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren und Cointiatoren (C) werden in Römpp  
5 Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben.

Beispiele geeigneter sonstiger zusätzlicher Bindemittel (C) sind oligomere und  
polymere, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare, lineare und/oder  
10 verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute  
(Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder  
Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze, wie sie in Römpp Lexikon  
Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite  
457: »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, Seiten 463 und  
15 464: »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«,  
sowie Seiten 73 und 74: »Bindemittel«, beschrieben werden. Weitere Beispiele  
geeigneter sonstiger zusätzlicher Bindemittel (C) sind die in der Patentschrift DE  
197 36 535 A 1 beschriebenen Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate,  
Polyester, insbesondere die in den Patentschriften DE 40 09 858 A 1 oder DE 44  
20 37 535 A 1 beschriebenen, Alkyde, acrylierte Polyester, Polylactone,  
Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole,  
partiell verseifte Polyvinylester, Polyurethane und acrylierte Polyurethane, wie die  
in den Patentschriften EP 0 521 928 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 1, EP  
0 730 613 A 1 oder DE 44 37 535 A 1 beschriebenen, oder Polyharnstoffe.

25

Beispiele geeigneter zusätzlicher Vernetzungsmittel (C) sind Aminoplastharze,  
wie sie beispielsweise in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme  
Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan  
Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch  
30 „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D.  
Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff.,

den Patentschriften US 4 710 542 A 1 oder EP-B-0 245 700 A 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden, 5 Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A 1 beschrieben werden, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B 1, DE 27 49 576 B 1, US 4,091,048 A 1 oder US 3,781,379 A 1 beschrieben werden, blockierte 10 Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US 4,444,954 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 196 31 269 A 1, EP 0 004 571 A 1 oder EP 0 582 051 A 1 beschrieben werden, und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)-triazine, wie sie in den Patentschriften US 4,939,213 A 1, US 5,084,541 A 1, US 5,288,865 A 1 oder EP 0 604 922 A 1 beschrieben werden.

15

Beispiele für geeignete Entlüftungsmittel (C) sind Diazadicycloundecan oder Benzoin.

Beispiele geeigneter Emulgatoren (C) sind nicht ionische Emulgatoren, wie 20 alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen.

25 Beispiele geeigneter Netzmittel (C) sind Siloxane, fluörhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane.

Ein Beispiel für einen geeigneten Haftvermittler (C) ist Tricyclodecandimethanol.

30

Beispiele für geeignete filmbildende Hilfsmittel (C) sind Cellulose-Derivate wie Celluloseacetobutyrat (CAB).

Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe (C) sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen.

Beispiele geeigneter Sag control agents (C) sind Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP 0 192 304 A 1, DE 23 59 923 A 1, DE 18 05 693 A 1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C 1, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden.

Beispiel geeigneter rheologiesteuernder Additive (C) sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP 0 276 501 A 1, EP 0 249 201 A 1 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP 0 008 127 A 1 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;

Ein Beispiel für ein geeignetes Mattierungsmittel (C) ist Magnesiumstearat.

Beispiele geeigneter Vorstufen (C) für organisch modifizierte Keramikmaterialien sind hydrolysierbare metallorganische Verbindungen insbesondere von Silizium und Aluminium.

Weitere Beispiele für die vorstehend aufgeführten Zusatzstoffe (C) sowie Beispiele geeigneter UV-Absorber, Radikalfänger, Verlaufmittel, Flammenschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren und Wachse (C) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive«  
 5 von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittelkomponente  
 10 weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) sowie gegebenenfalls (C) in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder.

15 Die zweite Komponente der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen enthält mindestens ein Addukt (B).

Das Addukt (B) ist herstellbar aus einem Diisocyanat (b1) und einer Verbindung I (b2).

20

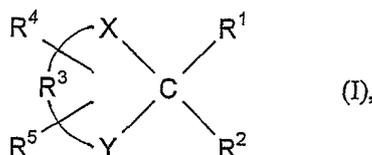
Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Tri-  
 25  
 30 methylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat,

Hexamethylendiisocyanat (HDI), Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747  
 5 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan oder flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu  
 10 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentanmeldungen DE 44 14 032 A 1, GB 1220717 A 1, DE 16 18 795 A 1 oder DE 17 93 785 A 1 beschrieben wird, bevorzugt Isophorondiisocyanat, 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-  
 15 isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan oder HDI, insbesondere HDI.

20 Die Verbindungen I weisen eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe auf. Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primäre oder sekundäre Aminogruppen.

Die Verbindungen I haben die allgemeine Formel I:

25



In der allgemeinen Formel I stehen  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig von einander für Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Isoamyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hex-1-yl, n-Nonyl oder n-Decyl,  
5 insbesondere Isopropyl;

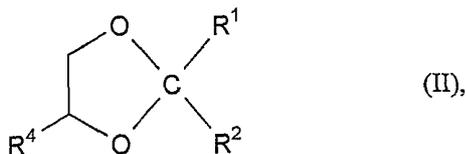
X und Y stehen unabhängig voneinander für Sauerstoffatome, Schwefelatome oder Reste  $>N-R^6$ , worin  $R^6$  ein aliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, dessen Kohlenstoffkette durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen  
10 sein kann, wie die vorstehend beschriebenen Reste  $R^1$  und  $R^2$ , Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosanyl oder Oligo(ethylenglykol)-1-yl, Oligo(propylenglykol)-1-yl oder Oligo(butylenglykol)-1-yl oder die entsprechenden gemischten Oligomeren mit einem Oligomerisationsgrad von bis zu 15. Außerdem kann  $R^6$  ein aromatischer  
15 Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen sein wie Phenyl, Naphthyl oder Diphenyl-1-yl.

$R^3$  steht für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Methylen, Eth-1,2-ylen, , Trimethylen, Tetramethylen oder Pentamethylen.  $R^4$  und  $R^5$  stehen  
20 unabhängig voneinander für Wasserstoffatome, isocyanatreaktive funktionelle Gruppen oder Reste  $R^6$ .

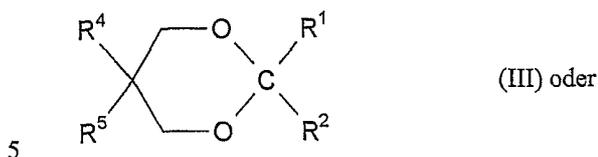
Wesentlich für die Verbindungen I ist, daß ein Rest  $R^4$ ,  $R^5$  oder  $R^6$  eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe enthält oder ein Rest  $R^4$  oder  $R^5$  eine  
25 isocyanatreaktive funktionelle Gruppe ist, wobei die anderen Reste  $R^4$ ,  $R^5$  oder  $R^6$  – sofern vorhanden - keine isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aufweisen.

Beispiele gut geeigneter Verbindungen I sind

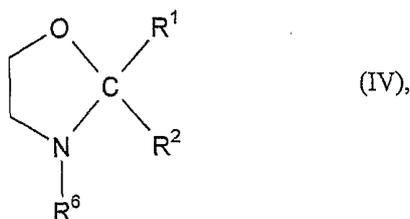
30 Dioxolane der allgemeinen Formel II:



Dioxane der allgemeinen Formel III:



Oxazolidine der allgemeinen Formel IV:



worin die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  die vorstehend angegebene Bedeutung  
 10 haben, wobei die Reste  $R^4$  oder  $R^6$  eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe  
 enthalten.

Beispiele geeigneter Dioxolane (II), Dioxane (III) und Oxazolidine (IV) sowie  
 ihre Herstellung werden im Detail in den Beispielen der deutschen  
 15 Patentanmeldung DE 196 09 617 A 1, Seite, 5, Zeile 54, bis Seite 9, Zeilen 27,  
 beschrieben.

Hiervon weisen die Oxazolidine (IV) besondere Vorteile auf, weswegen sie  
 erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet werden. Beispiele besonders gut  
 20 geeigneter Oxazolidine (IV) sind N-(2-Hydroxyethyl)-1,3-oxazolidin oder N-(2-  
 Hydroxyethyl)-2-isopropyl-1,3-oxazolidin, wie sie auf Seite 6, Tabelle 1, Nr. 5a  
 und Nr. 5b, der deutschen Patentanmeldung DE 196 09 617 A 1 beschrieben  
 werden.

Für die Herstellung des Addukts (B) ist es wesentlich, daß das Molverhältnis von Isocyanatgruppen in den Diisocyanaten (b1) zu den isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Verbindung I (b2) bei 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8, 5 vorzugsweise 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9 und insbesondere 1 : 1 liegt.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen an den vorstehend beschriebenen Addukten (B) kann sehr breit variieren. Er richtet sich insbesondere nach der Funktionalität der 10 Vernetzungsmittel (D) und der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) sowie danach, welche Viskosität die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen haben sollen. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 20 bis 90, bevorzugt 22 bis 85, besonders bevorzugt 23 bis 80, ganz besonders bevorzugt 24 bis 75 und insbesondere 25 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf den 15 Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, wobei der Gehalt an (B) bis zu doppelt so hoch wie der Gehalt an (A) gewählt werden kann.

Die erfindungsgemäß zu verwendende zweite Komponente kann noch mindestens 20 ein reaktives Vernetzungsmittel (D) enthalten. Dieses Vernetzungsmittel (D) kann aber auch in einer dritten erfindungsgemäß zu verwendenden Komponente enthalten sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem reaktiven 25 Vernetzungsmittel (D) ein Vernetzungsmittel verstanden, das im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln (C) für Einkomponentensysteme bereits unterhalb 90, vorzugsweise unterhalb 70, bevorzugt unterhalb 60, besonders bevorzugt unterhalb 50, besonders bevorzugt unterhalb 40, ganz besonders bevorzugt unterhalb 30°C und insbesondere bei 30 Raumtemperatur mit den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A), den Addukten (B) nach der Ketonabspaltung

sowie mit ggf. vorhandenen Reaktivverdünnern (C) für die thermische Härtung reagieren.

Beispiele geeigneter reaktiver Vernetzungsmittel (D) sind Polyisocyanate, die im statistischen Mittel mehr als zwei Isocyanatgruppen im Molekül aufweisen und  
5 ggf. hydrophil oder hydrophob modifiziert sind. Vorzugsweise sind die Polyisocyanate (D) flüssig und bevorzugt niedrigviskos, so daß sie leicht in die zweite Komponente oder in die Mischung aus erster und zweiter Komponente eingearbeitet werden können. Besonders bevorzugt werden Polyisocyanate (D)  
10 mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten bei 23°C von 100 bis 2000 mPa.s eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten (D) noch geringe Mengen organischer Lösemittel (C), bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat (D), zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Polyisocyanates (D) zu verbessern und gegebenenfalls seine Viskosität auf einen  
15 Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate (D) sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an den vorstehend beschriebenen Diisocyanaten (b1) hergestellt werden können  
20 und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate (D) verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B.  
25 Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate (b1), insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder Mischungen aus diesen  
30 Diisocyanaten eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten (D) auf Basis von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat oder  
5 Isophorondiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

Auch der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen an den vorstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln (D) kann  
10 sehr breit variieren. Insbesondere richtet er sich nach der Funktionalität der Vernetzungsmittel (D) und der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) sowie der Menge an Addukt (B). Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 20 bis 70, bevorzugt 22 bis 65, besonders bevorzugt 23 bis 60, ganz besonders bevorzugt 24 bis 55 und insbesondere 25 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt der  
15 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.

Im übrigen kann die zweite erfindungsgemäß zu verwendende Komponente oder – sofern verwendet – auch oder nur die dritte erfindungsgemäß zu verwendende Komponente mindestens einen der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (C)  
20 enthalten, sofern diese nicht mit den Addukten (B) und/oder der Vernetzungsmitteln (D) unerwünschte Reaktionen eingehen wie etwa Zersetzungsreaktionen oder vorzeitige Vernetzungsreaktionen.

Ansonsten können noch alle oder ein Teil der in den erfindungsgemäßen  
25 Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen jeweils angewandten, vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (C) als eine eigene, separate, dritte oder vierte Komponente vorliegen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und  
30 Dichtungsmassen aus den vorstehend beschriebenen Komponenten bietet keine methodischen Besonderheiten sondern wird mit Hilfe der üblichen und bekannten,

vorstehend beschriebenen Mischvorrichtungen und -verfahren oder mittels üblicher Zwei- oder Mehrkomponenten-Dosier- und -mischanlagen durchgeführt. Idealerweise erfolgt die Durchmischung per Hand.

- 5 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen dienen der Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auf und/oder in grundierten und ungrundierten Substraten. Insbesondere dienen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe der Herstellung von Unidecklackierungen, Klarlackierungen sowie Basislackierungen und  
10 Klarlackierungen in farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen.

Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen,  
15 Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen.

20

Als Substrate kommen Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und/oder Dichtungsmassen unter Anwendung von Hitze sowie gegebenenfalls von aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz,  
25 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 sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen auch für Anwendungen außerhalb der Automobilindustrie geeignet. Hierbei kommen  
30 sie insbesondere für die Lackierung, das Verkleben und/oder das Abdichten von Möbeln, Fenstern, Türen, Bauwerken im Innen- und Außenbereich und die

industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignen sie sich für die Lackierung, das Verkleben und/oder das Abdichten praktisch aller Teile für den privaten oder  
5 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  
10 werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrottauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrottauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

Die Elektrottauchlackierung oder die Elektrottauchlackschicht kann mit einem  
15 Füller überschichtet werden, der entweder für sich alleine oder gemeinsam mit der Elektrottauchlackschicht gehärtet wird (Naß-in-naß-Verfahren). Die Überschichtung mit einem Füller erfolgt insbesondere in den Bereichen, die einer starken mechanischen Beanspruchung, wie beispielsweise durch Steinschlag, ausgesetzt sind.

20 Beispiele geeigneter kathodischer Elektrottauchlacke sowie ggf. von Naß-in-naß-Verfahren werden in der japanischen Patentanmeldung 1975-142501 (japanische Offenlegungsschrift JP 52-065534 A 2, Chemical Abstracts Referat Nr. 87: 137427) oder den Patentschriften und -anmeldungen US 4,375,498 A 1, US  
25 4,537,926 A 1, US 4,761,212 A 1, EP 0 529 335 A 1, DE 41 25 459 A 1, EP 0 595 186 A 1, EP 0 074 634 A 1, EP 0 505 445 A 1, DE 42 35 778 A 1, EP 0 646 420 A 1, EP 0 639 660 A 1, EP 0 817 648 A 1, DE 195 12 017 C 1, EP 0 192 113 A 2, DE 41 26 476 A 1 oder WO 98/07794 beschrieben.

30 Desgleichen sind geeignete Füller, insbesondere wäßrige Füller, die auch als Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten bezeichnet werden, aus

den Patentschriften und -anmeldungen US 4,537,926 A 1, EP 0 529 335 A 1, EP 0 595 186 A 1, EP 0 639 660 A 1, DE 44 38 504 A 1, DE 43 37 961 A 1, WO 89,/10387, US 4,450,200 A 1, US 4,614,683 A 1 oder WO 94/26827 bekannt.

5 Es können auch grundierte oder ungrundierte Kunststoffteile aus z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und  
10 UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert, geklebt oder abgedichtet werden. 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.

15 Erfindungsgemäß werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierungen und Unidecklackierungen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe der geeigneten Zusammensetzung auf die vorstehend beschriebenen Substrate appliziert, wonach die resultierenden Klarlack- und Unidecklacksschichten gehärtet werden.

20

Erfindungsgemäß werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klebschichten und Dichtungen die erfindungsgemäßen Klebstoffe und Dichtungsmassen auf und/oder in die vorstehend beschriebenen Substrate appliziert. Vorzugsweise wird bei dem Verkleben von Substraten die zu verklebenden Oberflächen zweier oder  
25 mehrerer Substrate mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff beschichtet, wonach die betreffenden Oberflächen ggf. unter Druck in Kontakt gebracht und die resultierenden Klebschichten gehärtet werden.

Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung einer erfindungsgemäßen farb- und/oder  
30 effktgebenden Mehrschichtlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch

- (1) Applikation eines Basislacks auf das Substrat,
- (2) Trocknung und/oder partielle Härtung oder vollständige Härtung der  
5 Basislackschicht,
- (3) Applikation eines Klarlacks auf die getrocknete und/oder partiell gehärtete  
Basislackschicht oder die gehärtete Basislackierung und
- 10 (4) Gemeinsame Härtung der Klarlackschicht mit der Basislackschicht oder  
separate Härtung der Klarlackschicht.

Hierbei werden in einer ersten, bevorzugten Variante ein an sich bekannter  
Basislack und als Klarlack ein erfindungsgemäßer Klarlack verwendet.

15

In einer zweiten, bevorzugten Variante werden ein an sich bekannter Klarlack und  
als Basislack ein erfindungsgemäßer Basislack verwendet.

In einer dritten, bevorzugten Variante werden ein erfindungsgemäßer Basislack  
20 und ein erfindungsgemäßer Klarlack verwendet.

Beispiele an sich bekannter Basislacke sind aus den Patentanmeldungen EP 0 089  
497 A 1, EP 0 256 540 A 1, EP 0 260 447 A 1, EP 0 297 576 A 1, WO 96/12747,  
EP 0 523 610 A 1, EP 0 228 003 A 1, EP 0 397 806 A 1, EP 0 574 417 A 1, EP 0  
25 531 510 A 1, EP 0 581 211 A 1, EP 0 708 788 A 1, EP 0 593 454 A 1, DE-A-43  
28 092 A 1, EP 0 299 148 A 1, EP 0 394 737 A 1, EP 0 590 484 A 1, EP 0 234  
362 A 1, EP 0 234 361 A 1, EP 0 543 817 A 1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A 1,  
EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 1, EP 0 649 865 A 1, EP 0 536 712 A 1, EP 0  
596 460 A 1, EP 0 596 461 A 1, EP 0 584 818 A 1, EP 0 669 356 A 1, EP 0 634  
30 431 A 1, EP 0 678 536 A 1, EP 0 354 261 A 1, EP 0 424 705 A 1, WO 97/49745,

WO 97/49747, EP 0 401 565 A 1 oder EP 0 817 684, Spalte 5, Zeilen 31 bis 45, bekannt.

An sich bekannte Klarlacke sind Ein- oder Mehrkomponentenklarlacke, 5 Pulverklarlacke, Pulverslurryklarlacke, UV-härtbare Klarlacke oder Sealer, wie sie aus den Patentanmeldungen, Patentschriften und Veröffentlichungen DE 42 04 518 A 1, EP 0 594 068 A 1, EP 0 594 071 A 1, EP 0 594 142 A 1, EP 0 604 992 A 1, EP 0 596 460 A 1, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, WO 94/22969 oder WO 92/22615, US 5,474,811 A 1, US 5,356,669 A 1 oder US 5,605,965 A 10 1, DE 42 22 194 A 1, Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990, Firmenschrift von BASF Coatings AG „Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen“, Januar 2000, US 4,268,542 A 1, DE 195 40 977 A 1, DE 195 18 392 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE-A-196 13 547, DE 196 52 813 A 1, DE-A-198 14 471 A 1, EP 0 928 800 A 1, EP 0 636 669 A 1, EP 15 0 410 242 A 1, EP 0 783 534 A 1, EP 0 650 978 A 1, EP 0 650 979 A 1, EP 0 650 985 A 1, EP 0 540 884 A 1, EP 0 568 967 A 1, EP 0 054 505 A 1, EP 0 002 866 A 1, DE 197 09 467 A 1, DE 42 03 278 A 1, DE 33 16 593 A 1, DE 38 36 370 A 1, DE 24 36 186 A 1, DE 20 03 579 B 1, WO 97/46549, WO 99/14254, US 5,824,373 A 1, US 4,675,234 A 1, US 4,634,602 A 1, US 4,424,252 A 1, US 20 4,208,313 A 1, US 4,163,810 A 1, US 4,129,488 A1, US 4,064,161 A 1, US 3,974,303 A 1, EP 0 844 286 A 1, DE 43 03 570 A 1, DE 34 07 087 A 1, DE 40 11 045 A 1, DE 40 25 215 A 1, DE 38 28 098 A 1, DE 40 20 316 A 1 oder DE 41 22 743 A 1 bekannt sind.

25 Auch die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebschichten und Dichtungsmassen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt im allgemeinen bei Raumtemperatur im Verlauf von 30 min bis zu mehreren Tagen, beispielsweise 4 bis 10 Tagen. Die Härtung kann durch die Anwendung von Wärme und/oder aktinischer Strahlung unterstützt werden. 30 Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, -klebschichten und -dichtungsmassen Bestandteile (C)

enthalten, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, und/oder Bestandteile (C), die thermisch härtbar sind, wie beispielsweise die Vernetzungsmittel (C) für Einkomponentensysteme. Dies ist des weiteren auch der Fall, wenn bei der Herstellung der erfindungsgemäßen farb- und/oder effektgebenden  
5 Mehrschichtlackierungen übliche und bekannte thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Klarlacke oder Basislacke angewandt werden. Die Härtung mit Hitze und aktinischer Strahlung wird von der Fachwelt auch als „Dual Cure“ bezeichnet.

10 Für die thermische Härtung kommen die üblichen und bekannten Vorrichtungen wie Infrarot- und Nahinfrarotstrahler, Heißluftgebläse oder Umluftöfen in Betracht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter aktinischer Strahlung  
15 elektromagnetische Strahlung wie Nahes Infrarot, sichtbares Licht, UV-Licht oder Röntgenstrahlung, insbesondere aber UV-Licht, und Korpuskularstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden. Für die Härtung werden die entsprechenden Strahlungsquellen, wie etwa UV-Strahler, angewandt.

20 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen haben einen hohen Festkörpergehalt bei niedriger Viskosität und einer lange Standzeit.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die  
25 Unidecklacke, Klarlacke und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, weisen eine hohe Härte, Flexibilität, und Chemikalienbeständigkeit, einen hervorragenden Verlauf, eine sehr gute Zwischenschichthaftung, einen hervorragenden optischen Gesamteindruck, eine sehr gute Witterungsbeständigkeit, eine sehr hohe Kratzfestigkeit und eine sehr  
30 gute Polierbarkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Klebschichten sind auf Dauer von hoher Klebkraft auch unter extremen und/oder sehr stark und rasch wechselnden klimatischen Bedingungen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Dichtungen dichten auf Dauer vollständig gegen chemisch aggressive Stoffe ab.

Somit weisen die erfindungsgemäßen grundierten und ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet, mit  
10 mindestens einer erfindungsgemäßen Klebschicht verklebt und/oder mit mindestens einer erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet sind, zusätzlich zu den vorstehend aufgeführten Vorteilen eine besonders lange Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich besonders wertvoll macht.

## 15 Beispiele

### Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden  
20 Methacrylatcopolymerisats (A)

In einen Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für den Monomerezulauf und den Initiatorzulauf, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler wurden 757,2 g  
25 Solventnaphtha® eingewogen und auf 140 °C aufgeheizt. Innerhalb von vier Stunden wurde der Initiatorzulauf, bestehend aus 78,9 g Solventnaphtha® und 38,1 g tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, gleichmäßig zudosiert. Innerhalb von 3,5 Stunden wurde der Monomerezulauf, bestehend aus 888,6 g Ethylhexylacrylat, 258 g Hydroxyethylmethacrylat, 573,3 g Methylpropan-1,3-diol-monoacrylat und  
30 191,1 g Styrol, gleichmäßig zudosiert. Der Monomerezulauf wurde 15 Minuten nach den Initiatorzulauf gestartet. Während der Copolymerisation wurde die

Temperatur bei 140 °C gehalten. Nach der Zugabe wurde noch zwei Stunden bei 140 °C nachpolymerisiert. Die resultierende Methacrylatcopolymerisatlösung (A) hatte einen Festkörpergehalt von 70%. Anschließend wurde die Temperatur der Lösung auf 120 °C gesenkt, und ihr Festkörpergehalt wurde mit 214,8 g Solventnaphtha® auf 65% eingestellt. Die Viskosität (original) lag bei 25,2 dPas.

Das resultierende erfindungsgemäß zu verwendende Methacrylatcopolymerisat (A) wies eine (theoretische) Hydroxylzahl von 175 mg KOH/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 3.973, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 13.600 und einer Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 3,42 auf.

### **Herstellbeispiel 2**

#### **15 Die Herstellung eines Addukts (B)**

N-(2-Hydroxyethyl)-2-isopropyl-1,3-oxazolidin wurde, wie auf Seite 9, Zeilen 7 bis 17, Zeile 6, „AV4 – Monourethane aus HDI“, der DE 196 09 617 A 1 beschrieben, mit HDI im Molverhältnis 1 : 1 zu dem Addukt (B) umgesetzt.

20

### **Beispiele 1 und 2**

#### **Die Herstellung erfindungsgemäßer Klarlacke und Klarlackierungen**

25 Für das Beispiel 1 wurden 34 Gewichtsteile der Lösung des (Meth)Acrylatcopolymerisats (A) gemäß Herstellbeispiel 1 (Festkörpergehalt: 65 Gew.-%), 30 Gewichtsteile des Addukts (B) gemäß Herstellbeispiel 2, 15,8 Gewichtsteile Basonat® HI 190 (handelsübliches HDI-Trimer der Firma BASF AG) und 0,05 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat sowie ein Lösemittelgemisch aus 30 Butylglykolacetat, Xylol, Ethoxypropylacetat und GB-Ester (Glykolsäurebutylester) im Gewichtsverhältnis von 2 : 1 : 1 : 2, dem, bezogen auf

das Lösemittelgemisch, 0,15 Gew.-% Baysilon® OL44 (handelsübliches Siliconadditiv der Firma Bayer AG) zugemischt worden waren, miteinander vermischt und homogenisiert, so daß ein Klarlack mit 66,79 Gew.-% Festkörpergehalt resultierte (1g/1h/125°C).

5

Für das Beispiel 2 wurden 15,8 Gewichtsteile der Lösung des (Meth)Acrylatcopolymerisats (A) gemäß Herstellbeispiel 1 (Festkörpergehalt: 65 Gew.-%), 20 Gewichtsteile des Addukts (B) gemäß Herstellbeispiel 2, 11,3 Gewichtsteile Basonat® HI 190 und 0,05 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat sowie  
10 das vorstehend beschriebene Lösemittelgemisch miteinander vermischt und homogenisiert, so daß ein Klarlack mit 70,44 Gew.-% Festkörpergehalt resultierte (1g/1h/125°C).

Die Klarlacke der Beispiele 1 und 2 wurden auf Prüftafeln, welche eine  
15 Elektrotauchlackierung mit einer Schichtdicke von 18 - 22 µm, einen Füller mit einer Schichtdicke von 35 - 40 µm und einen schwarzen Basislack mit einer Schichtdicke von 12 - 15 µm übereinander liegend aufwiesen, mit einer Schichtdicke von 40 - 45 µm appliziert und bei 80 °C vernetzt .

20 Für die Messung der Kratzfestigkeit wurden diese Tafeln nach der Applikation mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert.

Die Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 1 und 2 wurde mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22  
25 (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:

Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer  
30 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  $\mu\text{m}$  Maschenweite, Tg 50  
5 °C) bespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratz-  
richtung). Das Auflagegewicht betrug 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  
10 einer 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 ab gespült und die  
Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen. Gemessen wurde der Glanz (20°) nach  
15 DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrich-  
tung) sowie nach dem Reflow. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle

Ein Teil der nicht eingebrannten Prüftafeln wurde zur Bestimmung der  
Fischerscope-Eindringhärte während 20 min bei 100°C und ein anderer Teil der  
20 nicht eingebrannten Prüftafeln während 20 min bei 140°C eingebrannt. Die  
Ergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle.

**Tabelle: Kratzfestigkeit und Reflow nach dem Bürstentest und  
Fischerscope-Eindringhärte der Klarlackierungen der  
25 Beispiele 1 und 2**

Prüfung	Beispiele	
	1.	2

---

30

Anfang:

	Glanz (20°) nach DIN 67530	86,3	87,2
	Eindringhärte (s)		
	100°C	134	108,7
5	140°C	138,9	134,7
	<u>Bürstentest:</u>		
	Glanz (20°) nach DIN 67530		
	Raumtemperatur	36,4	52,8
10	2h/40°C	41,7	56,5
	2h/60°C	80,5	83,7
	dGlanz	49,9	34,4
	dGlanz 40°C	44,6	30,7
	dGlanz 60°C	5,8	3,5
15	Reflow 40°C	10,62	10,76
	Reflow 60°C	88,38	89,83

---

Die Ergebnisse der Tabelle belegen die ausgezeichneten anwendungstechnischen

20 Eigenschaften der erfindungsgemäßen Klarlackierungen.

## Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen und ihre Verwendung

### 5 Patentansprüche

1. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen, enthaltend

10 (A) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat einer OH-Zahl von 130 bis 200, einer Glasübergangstemperatur von  $-35$  bis  $+60^{\circ}\text{C}$ , eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 1.000 bis 5.000 Dalton und eines massenmittleren Molekulargewichts von 2.000 bis 20.000 Dalton, das, bezogen auf das  
15 (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), bis zu 70 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert enthält, wovon

(a1) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das  
20 (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und

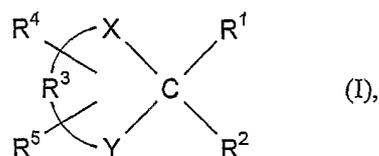
(a2) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das  
25 (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere darstellen;

und

30

(B) mindestens ein Addukt, herstellbar aus

- (b1) mindestens einem Diisocyanat und
- (b2) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I mit  
5 einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe:



worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 10  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ : unabhängig von einander =  
Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis  
10 Kohlenstoffatomen;
- 15 X und Y: unabhängig voneinander = Sauerstoffatom,  
Schwefelatom oder ein Rest  $>\text{N}-\text{R}^6$ , worin  $\text{R}^6$   
= aliphatischer Rest mit 1 bis 30  
Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette  
durch ein oder mehrere Sauerstoffatome  
unterbrochen sein kann, oder aromatische  
20 Gruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen;
- $\text{R}^3$ : Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen;
- 25  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$ : unabhängig voneinander Wasserstoffatome,  
isocyanatreaktive funktionelle Gruppen oder  
Reste  $\text{R}^6$ ;

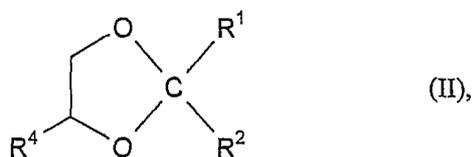
- mit der Maßgabe, daß ein Rest  $R^4$ ,  $R^5$  oder  $R^6$  eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe enthält oder ein Rest  $R^4$  oder  $R^5$  eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe ist, wobei die anderen Reste  $R^4$ ,  $R^5$  oder  $R^6$  – sofern vorhanden
- 5 - keine isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aufweisen;

wobei das Molverhältnis von Isocyanatgruppen in den Diisocyanaten (b1) zu den isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Verbindung I bei

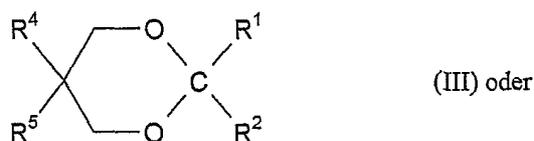
10 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8 liegt.

2. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als sonstige hydroxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere (a2)
- 15 propoxylierte und/oder ethoxylierte Allylalkohole und/oder 2-Hydroxyalkylallylether in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), verwendet werden.
3. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den
- 20 Verbindungen der allgemeinen Formel I um

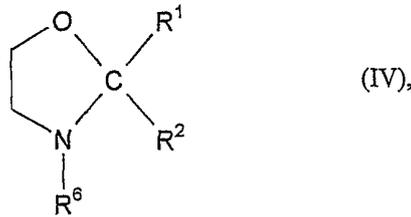
Dioxolane der allgemeinen Formel II:



25 Dioxane der allgemeinen Formel III:



Oxazolidine der allgemeinen Formel IV:



- 5 handelt, worin die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die vorstehend angegebene Bedeutung haben, wobei die Reste R<sup>4</sup> oder R<sup>6</sup> eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe enthalten.
4. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als isocyanatreaktive funktionelle Gruppen Hydroxyl-, Thiol- oder primäre und sekundäre Aminogruppen verwendet werden.
- 10
5. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie noch mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzungsmittel enthalten.
- 15
6. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment enthalten.
- 20
7. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Lackierung durch Applikation eines Unidecklacks auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß Anspruch 6 als Unidecklack verwendet.
- 25
8. Verfahren zur Herstellung einer Klarlackierung durch Applikation eines Klarlacks auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat oder eine

hierauf befindliche Lackierung, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Klarlack verwendet.

5 9. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch

(1) Applikation eines Basislacks auf das Substrat,

10

(2) Trocknung und/oder partielle Härtung oder vollständige Härtung der Basislackschicht,

15

(3) Applikation eines Klarlacks auf die getrocknete und/oder partiell gehärtete Basislackschicht oder die gehärtete Basislackierung und

(4) gemeinsame Härtung der Klarlackschicht mit der Basislackschicht oder separate Härtung der Klarlackschicht,

20

dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) einen an sich bekannten Basislack und als Klarlack einen Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5,

25

(b) einen an sich bekannten Klarlack und als Basislack einen Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß Anspruch 6 oder

30

(c) als Basislack einen Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß Anspruch 6 und als Klarlack einen

Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche  
1 bis 5

verwendet.

5

10. Verfahren zur Herstellung von Klebschichten und/oder Dichtungen durch Applikation von Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen auf und/oder in grundierte und ungrundierte Substrate, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei Mehrkomponentenklebstoffe und/oder -dichtungsmassen gemäß  
10 einen der Ansprüche 1 bis 6 als Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendet.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrate Kraftfahrzeugkarosserien oder Teile hiervon, Bauwerke  
15 im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenster, Möbel und industrielle Bauteile, inklusive Coils, Container und elektrotechnische Bauteile, verwendet werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/04700

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G18/28 C08G18/62 C09D175/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 09 617 A (BASF AG) 18 September 1997 (1997-09-18) cited in the application page 2, line 3 -page 4, line 10 page 5, line 27 - line 52 example 1; tables 1-3 ---	1-5,8,11
A	US 5 412 056 A (ZWIENER CHRISTIAN ET AL) 2 May 1995 (1995-05-02) column 1, line 50 -column 2, line 43 examples 5,12 ---	1-5,8,10
A	US 5 716 678 A (BARTOL FRITZ ET AL) 10 February 1998 (1998-02-10) cited in the application column 1, line 5 -column 2, line 53 column 7, line 17 -column 9, line 53 ---	1,2,5-9, 11
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
° Special categories of cited documents:		
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p>
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
1 August 2001	10/08/2001	
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  Neugebauer, U	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat  
plication No  
PCT/EP 01/04700

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 002 601 A (HAJEK MANFRED ET AL) 11 January 1977 (1977-01-11) examples 7,25 column 1, line 5 -column 2, line 32 -----	1,3-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/04700

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19609617 A	18-09-1997	US 5744569 A	28-04-1998
		CA 2180286 A	02-01-1997
		CN 1142521 A	12-02-1997
		DE 59606981 D	05-07-2001
		EP 0752433 A	08-01-1997
		JP 9012971 A	14-01-1997
		DE 19524046 A	02-01-1997
		US 5412056 A	02-05-1995
AT 173287 T	15-11-1998		
CA 2130166 A	20-02-1995		
DE 59407266 D	17-12-1998		
EP 0639628 A	22-02-1995		
ES 2123691 T	16-01-1999		
JP 7082524 A	28-03-1995		
US 5716678 A	10-02-1998		
		AU 6536294 A	24-10-1994
		WO 9422969 A	13-10-1994
		EP 0692007 A	17-01-1996
		ZA 9401850 A	24-01-1995
		US 4002601 A	11-01-1977
AT 338283 B	10-08-1977		
AT 737875 A	15-12-1976		
BE 833821 A	25-03-1976		
CH 619216 A	15-09-1980		
DD 125756 A	18-05-1977		
ES 441323 A	16-03-1977		
FR 2286134 A	23-04-1976		
GB 1463944 A	09-02-1977		
IT 1047093 B	10-09-1980		
JP 1173771 C	28-10-1983		
JP 51059856 A	25-05-1976		
JP 58005913 B	02-02-1983		
NL 7511314 A,C	30-03-1976		
SE 7510767 A	29-03-1976		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati Aktenzeichen  
PCT/EP 01/04700

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G18/28 C08G18/62 C09D175/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G C09D

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

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

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 09 617 A (BASF AG) 18. September 1997 (1997-09-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 3 -Seite 4, Zeile 10 Seite 5, Zeile 27 - Zeile 52 Beispiel 1; Tabellen 1-3 ---	1-5,8,11
A	US 5 412 056 A (ZWIENER CHRISTIAN ET AL) 2. Mai 1995 (1995-05-02) Spalte 1, Zeile 50 -Spalte 2, Zeile 43 Beispiele 5,12 ---	1-5,8,10
A	US 5 716 678 A (BARTOL FRITZ ET AL) 10. Februar 1998 (1998-02-10) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 5 -Spalte 2, Zeile 53 Spalte 7, Zeile 17 -Spalte 9, Zeile 53 ---	1,2,5-9, 11
	-/--	

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

1. August 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/08/2001

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

Neugebauer, U

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat Aktenzeichen  
PCT/EP 01/04700

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 002 601 A (HAJEK MANFRED ET AL) 11. Januar 1977 (1977-01-11) Beispiele 7,25 Spalte 1, Zeile 5 -Spalte 2, Zeile 32 -----	1,3-5

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatio  
ktenzeichen  
PCT/EP 01/04700

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19609617 A	18-09-1997	US 5744569 A	28-04-1998
		CA 2180286 A	02-01-1997
		CN 1142521 A	12-02-1997
		DE 59606981 D	05-07-2001
		EP 0752433 A	08-01-1997
		JP 9012971 A	14-01-1997
		DE 19524046 A	02-01-1997
US 5412056 A	02-05-1995	DE 4327853 A	23-02-1995
		AT 173287 T	15-11-1998
		CA 2130166 A	20-02-1995
		DE 59407266 D	17-12-1998
		EP 0639628 A	22-02-1995
		ES 2123691 T	16-01-1999
		JP 7082524 A	28-03-1995
US 5716678 A	10-02-1998	DE 4310414 A	06-10-1994
		AU 6536294 A	24-10-1994
		WO 9422969 A	13-10-1994
		EP 0692007 A	17-01-1996
		ZA 9401850 A	24-01-1995
US 4002601 A	11-01-1977	DE 2446438 A	08-04-1976
		AT 338283 B	10-08-1977
		AT 737875 A	15-12-1976
		BE 833821 A	25-03-1976
		CH 619216 A	15-09-1980
		DD 125756 A	18-05-1977
		ES 441323 A	16-03-1977
		FR 2286134 A	23-04-1976
		GB 1463944 A	09-02-1977
		IT 1047093 B	10-09-1980
		JP 1173771 C	28-10-1983
		JP 51059856 A	25-05-1976
		JP 58005913 B	02-02-1983
		NL 7511314 A,C	30-03-1976
		SE 7510767 A	29-03-1976