



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08F 220/12, 246/00, 220/60 C09D 157/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/07190 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. April 1993 (15.04.93)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02259 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. September 1992 (30.09.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 33 420.5 9. Oktober 1991 (09.10.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Glasuritstraße 1, D-4400 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HOFFMANN, Peter [DE/DE]; Erlengrund 215, D-4403 Senden (DE). BRÜNNE-MANN, Michael [DE/DE]; Eichendorffstraße 4, D-4400 Münster (DE).</p>		<p>(74) Anwalt: MÜNCH, Volker; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: ACRYLATE COPOLYMERISATE CONTAINING AMINO, CARBOXYL AND POSSIBLY HYDROXYL GROUPS, PROCESS FOR PRODUCING IT AND ITS USE</p>		
<p>(54) Bezeichnung: AMINOGRUPPEN, CARBOXYLGRUPPEN UND GGF. HYDROXYLGRUPPEN ENTHALTENDES ACRYLATCOPOLYMERISAT, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG SOWIE DESSEN VERWENDUNG</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The present invention concerns an acrylate copolymerisate containing amino, carboxyl and optionally hydroxyl groups characterized in that an acrylate copolymerisate containing an amino group and optionally a carboxyl group is produced A) by radical solution polymerisation with the use of azo-initiators at temperatures of 80 to 150 °C from a₁) 1 to 20 % wt. vinyl imidazole and/or dimethyl aminopropyl methacrylamide, a₂) 0 to 50 % wt. of one or more monomers containing hydroxyl groups, a₃) 0 to 50 % wt. of one or more monomers containing carboxyl groups, and a₄) 30 to 85 % wt. of at least one further ethylenically unsaturated copolymerisable monomer, in which the sum of the parts by weight of components a₁ to a₄ is 100 % wt. and the parts by weight of components a₂ and a₃ are not both nil at the same time, and B) the acrylate copolymer produced in stage A) is caused to react with carboxylic acid anhydrides, the quantity of carboxylic acid anhydride added being such that the copolymer produced has the desired acid number.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aminogruppen, Carboxylgruppen und ggf. Hydroxylgruppen enthaltendes Acrylatcopolymerisat, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es hergestellt worden ist, indem A) mittels radikalischer Lösungspolymerisation unter Verwendung von Azoinitiatoren bei Temperaturen von 80 bis 150 °C aus a₁) 1 bis 20 Gew.-% Vinylimidazol und/oder Dimethylaminopropylmethacrylamid, a₂) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger Monomerer, a₃) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer carboxylgruppenhaltiger Monomerer und a₄) 30 bis 85 Gew.-% mindestens eines weiteren ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Monomers, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten a₁ bis a₄ jeweils 100 Gew.-% beträgt und wobei die Gewichtsanteile der Komponenten a₂ und a₃ nicht beide gleichzeitig Null sind, ein aminogruppen- und ggf. carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat hergestellt worden ist und B) ggf. das in der Stufe (A) erhaltene Acrylatcopolymerisat mit Carbonsäureanhydriden umgesetzt worden ist, wobei die Menge an eingesetzten Carbonsäureanhydriden so gewählt wurde, daß das entstehende Copolymerisat die gewünschte Säurezahl aufweist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

1

5

10 Aminogruppen, Carboxylgruppen und ggf. Hydroxylgruppen
enthaltendes Acrylatcopolymerisat, Verfahren zu
seiner Herstellung sowie dessen Verwendung

15 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aminogruppen,
Carboxylgruppen und ggf. Hydroxylgruppen enthalten-
des Acrylatcopolymerisat, das erhältlich ist durch
Copolymerisation in einem organischen Lösemittel bei
20 Temperaturen zwischen 80 und 150°C unter Verwendung
von Polymerisationsinitiatoren und unter Verwendung
mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren
mit einer tertiären Aminogruppe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein
25 Verfahren zur Herstellung dieser Acrylatcopolymeri-
sate sowie ihre Verwendung.

Acrylatcopolymerisate, die Aminogruppen und
Carboxylgruppen enthalten, sind bekannt und werden
30 beispielsweise als Bindemittel in Beschichtungsmit-
teln eingesetzt, die als Härter Epoxidharze enthal-
ten. Die im Bindemittel enthaltenen Aminogruppen ka-
talisieren dabei die bei der Aushärtung dieser Be-
schichtungsmittel auftretene Carboxy-Epoxy-Reaktion.

35

1 So sind beispielsweise aus der WO 87/02041 derartige
Beschichtungsmittel auf der Basis von Polyepoxiden
und von verzweigten carboxyl- und aminogruppenhalti-
5 gen Acrylatharzen bekannt, wobei die Aminogruppen
dadurch in das Acrylatharz eingeführt werden, daß
das Acrylatharz unter Verwendung von ethylenisch un-
gesättigten Monomeren mit einer tertiären Amino-
gruppe hergestellt wird oder daß das Acrylatharz mit
10 Verbindungen umgesetzt wird, die neben mindestens
einer tertiären Aminogruppe eine mit den funktionel-
len Gruppen des Acrylatharzes reaktive Gruppe auf-
weisen.

Diese Beschichtungsmittel härten bei Raumtemperatur
oder etwas erhöhter Temperatur aus und führen zu Be-
15 schichtungen mit guten technischen Eigenschaften,
jedoch ist die hohe Farbzahl der Beschichtungsmit-
tel, die Acrylatharze auf der Basis der aminogrup-
penhaltigen Monomeren enthalten, bei der Verwendung
20 der Beschichtungsmittel insbesondere als Klarlack
nachteilig.

Ferner ist aus der JP-OS 21 92 67/83 ein Beschich-
tungsmittel bekannt, das neben einer Polyepoxidkom-
25 ponente und einer durch Doppelbindungen und/oder Hy-
droxylgruppen aktivierten Carbonsäure ein Acrylatco-
polymerisat enthält, das durch Copolymerisation von
Acrylmonomeren mit einer tertiären Aminogruppe,
Acryl- oder Methacrylsäureestern und ggf. weiteren
30 Monomeren hergestellt worden ist. Diese Beschich-
tungsmittel härten bei Raumtemperatur oder etwas er-
höhter Temperatur durch eine Reaktion der Epoxid-
gruppen mit den Aminogruppen aus und führen zu Be-
schichtungen mit guten technischen Eigenschaften.
35 Trotz Verwendung aminogruppenhaltiger Monomere bei

1
2 der Herstellung der Acrylatcopolymerisate tritt auch
3 nach längerer Lagerung keine Braunfärbung der
4 Acrylatlösung auf, was durch den Zusatz der akti-
5 vierten Carbonsäure erreicht wird. Nachteilig bei
6 diesen aus der JP-OS 21 92 67/83 bekannten Beschich-
7 tungsmitteln ist jedoch, daß der Zusatz der akti-
8 vierten Carbonsäure eine Verschlechterung der Witte-
9 rungsstabilität der resultierenden Beschichtungen
10 zur Folge hat.

11
12 Aus der JP-PS 59-36666 ist ein Beschichtungsmittel
13 bekannt, das erhältlich ist durch Mischen von
14 Acrylatcopolymerisaten aus Acrylsäureestern,
15 carboxylgruppenhaltigen Monomeren und Acrylmonome-
16 ren, die ein tertiäres Stickstoffatom enthalten, wie
17 beispielsweise Diethylaminoethylacrylat, mit Poly-
18 epoxiden. Diese Beschichtungsmittel können bei nied-
19 rigen Temperaturen ausgehärtet werden und haben
20 einen hohen Festkörpergehalt. Nachteilig bei diesen
21 Systemen ist die hohe Farbzahl der Copolymerisate
22 sowie die Vergilbung der Lacke unter UV-Belastung,
23 beispielsweise im QUV-Test.

24
25 Weiterhin sind auch aus der JP-OS 114 838/78 Be-
26 schichtungsmittel auf der Basis eines Acrylatcopoly-
27 merisats bekannt, das erhältlich ist durch Copolyme-
28 risation von 0,2 bis 10 Gew.-% Acrylmonomeren, die
29 ein tertiäres Stickstoffatom enthalten, 35 bis 99,7
30 Gew.-% Alkyl(meth)acrylat-Monomeren und 0,1 bis 20
31 Gew.-% hydroxylgruppenhaltigen Monomeren. Die Ver-
32 wendung von Vinylimidazol oder Dimethylaminopropyl-
33 methacrylamid als Aminmonomer ist in der JP-OS
34 53-114838 nicht beschrieben. Ferner härten diese Be-
35 schichtungsmittel nicht über eine Carboxi-Epoxi-Re-

1 aktion, sondern über eine Epoxi-Amin-Reaktion aus.
Nachteilig bei diesen Systemen ist die geringe Ver-
netzungsdichte.

5 Ferner sind aus der DE-OS 33 22 830 bei niedrigen
Temperaturen aushärtende Beschichtungsmittel be-
kannt, die als Bindemittel ein hydroxylgruppenhalti-
ges Acrylatcopolymerisat und ein Polyesterpolyol so-
wie als Vernetzer teilweise oder vollständig
10 blockierte, Isocyanurat- und ggf. Biuretgruppen auf-
weisende Polyisocyanate enthalten. Die hydroxylgrup-
penhaltigen Acrylatcopolymerisate werden herstellt
unter Mitverwendung von 0 bis 10 Gew.-% eines Amids
der Acryl- und Methacrylsäure sowie 1 bis 25 Gew.-%
15 einer ethylenisch ungesättigten, heterocyclischen,
basischen Verbindung, wie beispielsweise Vinyl-
imidazol.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zu-
20 grunde, ein Aminogruppen, Carboxylgruppen und ggf.
Hydroxylgruppen enthaltendes Acrylatcopolymerisat
zur Verfügung zu stellen, das eine möglichst geringe
Farbzahl aufweist und für den Einsatz in Beschich-
tungsmitteln geeignet ist, die bei Raumtemperatur
25 oder bei leicht erhöhter Temperatur aushärten und
damit beispielsweise in der Autoreparaturlackierung
eingesetzt werden können. Insbesondere sollten
Amino- und Carboxylgruppen enthaltende Acrylatcopol-
polymerisate zur Verfügung gestellt werden, die nach
30 Vermischen mit Polyepoxiden und ggf. weiteren
carboxylgruppenhaltigen Polymeren zu Beschichtungs-
mitteln führen, die eine geringe Eigenfärbung sowie
eine geringe Vergilbung im QUV-Test aufweisen.

35 Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein

1 Acrylatcopolymerisat der eingangs genannten Art ge-
2 löst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es herge-
3 stellt worden ist, indem

5 A) mittels radikalischer Lösungspolymerisation unter
Verwendung von Azoinitiatoren bei Temperaturen
von 80 bis 150°C aus

10 a₁) 1 bis 20 Gew.-% Vinylimidazol und/oder Di-
methylaminopropylmethacrylamid,

a₂) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxyl-
gruppenhaltiger Monomerer,

15 a₃) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer carboxyl-
gruppenhaltiger Monomerer und

20 a₄) 30 bis 85 Gew.-% mindestens eines weiteren
ethylenisch ungesättigten, copolymerisierba-
ren Monomers,

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponen-
ten a₁ bis a₄ jeweils 100 Gew.-% beträgt und wo-
bei die Gewichtsanteile der Komponenten a₂ und a₃
25 nicht beide gleichzeitig Null sind, ein amino-
gruppen- und ggf. carboxylgruppenhaltiges
Acrylatcopolymerisat hergestellt worden ist und

30 B) ggf. das in der Stufe (A) erhaltene hydroxylgrup-
penhaltige Acrylatcopolymerisat mit Carbonsäure-
anhydriden umgesetzt worden ist, wobei die Menge
an eingesetzten Carbonsäureanhydriden so gewählt
wurde, daß das entstehende Copolymerisat die ge-
wünschte Säurezahl aufweist.
35

1 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem
ein Verfahren zur Herstellung dieser Acrylatcopoly-
merisate. Ferner betrifft die Erfindung auch Be-
5 schichtungsmittel, die diese Acrylatcopolymerisate
enthalten, und die Verwendung dieser Beschichtungs-
mittel.

Es ist überraschend und war angesichts der Vielzahl
10 bekannter Monomerer, die ein tertiäres Stickstoff-
atom enthalten, nicht vorhersehbar, daß gerade bei
Verwendung von Vinylimidazol und/oder Dimethylamino-
propylmethacrylamid als ethylenisch ungesättigtes
Monomer mit einer tertiären Aminogruppe und unter
15 gleichzeitiger Verwendung von Azoinitiatoren als
Polymerisationsinitiatoren Acrylatcopolymerisate
mit einer deutlich reduzierten Farbzahl erhalten
werden. Vorteilhaft ist ferner, daß die daraus for-
mulierten Lacke nur eine sehr geringe Vergilbung im
20 QUV-Test aufweisen. Ferner zeichnen sich die erfin-
dungsgemäßen Beschichtungsmittel durch eine schnelle
Aushärtung bei gleichzeitig guter Topfzeit aus.

Im folgenden soll nun zunächst das erfindungsgemäße
25 Acrylatcopolymerisat näher erläutert werden. Die
Herstellung der Acrylatcopolymerisate kann dabei auf
verschiedenen Wegen erfolgen. So kann durch Copoly-
merisation von Vinylimidazol und/oder Dimethylamino-
propylmethacrylamid, hydroxylgruppenhaltigen Monome-
30 ren, ggf. carboxylgruppenhaltigen Monomeren sowie
weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren ein
amino- und hydroxyl- sowie ggf. carboxylgruppenhal-
tiges Acrylatcopolymerisat hergestellt werden.
Dieses Acrylatcopolymerisat kann direkt in Beschich-
35 tungsmitteln eingesetzt werden, die als Härter Poly-

1
isocyanate enthalten. Das erhaltene amino- und hydroxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat wird aber bevorzugt in einer weiteren Stufe mit Carbonsäurean-
5 hydriden zu einem amino- und carboxyl-, ggf. auch hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisat umgesetzt, welches dann in Beschichtungsmitteln eingesetzt werden kann, die als Härter Polyepoxide enthalten. Schließlich kann auch durch Copolymerisation
10 von Vinylimidazol und/oder Dimethylaminopropylmethacrylamid, carboxylgruppenhaltigen Monomeren, ggf. hydroxylgruppenhaltigen Monomeren sowie weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren direkt ein amino- und carboxyl- sowie ggf. hydroxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat hergestellt werden, welches in Beschichtungsmitteln eingesetzt werden kann,
15 die als Härter Polyepoxide enthalten.

Acrylatcopolymerisate, die neben Aminogruppen auch
20 Carboxylgruppen sowie ggf. Hydroxylgruppen enthalten, sind bevorzugt erhältlich, indem

A) mittels radikalischer Lösungspolymerisation unter Verwendung von Azoinitiatoren bei Temperaturen
25 von 80 bis 150°C, bevorzugt zwischen 90 und 120°C, aus

- a₁) 1 bis 20 Gew.-% Vinylimidazol und/oder Dimethylaminopropylmethacrylamid,
30
a₂) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger Monomerer,
a₃) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer carboxylgruppenhaltiger Monomerer und
35

- 1 a₄) 30 bis 85 Gew.-% mindestens eines weiteren
ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Monomers,
- 5 ein Acrylatcopolymerisat hergestellt worden ist,
wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten a₁ bis a₄ jeweils 100 Gew.-% beträgt und wobei die Gewichtsanteile der Komponenten a₂ und a₃
10 nicht beide gleichzeitig Null sind, und
- B) ggf. das in der Stufe (A) erhaltene Acrylatcopolymerisat mit Carbonsäureanhydriden umgesetzt worden ist, wobei die Menge an eingesetzten Carbonsäureanhydriden so gewählt wurde, daß das
15 entstehende Copolymerisat die gewünschte Säurezahl aufweist.
- Besonders bevorzugt sind die Acrylatcopolymerisate
20 erhältlich, indem zunächst aus
- a₁) 5 bis 15 Gew.-% Vinylimidazol und/oder Dimethylaminopropylmethacrylamid,
- 25 a₂) 20 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger Monomerer,
- a₃) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer carboxylgruppenhaltiger Monomerer und
- 30 a₄) 40 bis 60 Gew.-% mindestens eines weiteren ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Monomers,
- 35 wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten

1 ten a_1 bis a_4 jeweils 100 Gew.-% beträgt, ein
hydroxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat
hergestellt worden ist und dieses dann in einer
5 zweiten Stufe mit Carbonsäureanhydriden umge-
setzt worden ist, wobei die Menge an einge-
setzten Carbonsäureanhydriden so gewählt wurde,
daß das entstehende Copolymerisat die gewünschte
Säurezahl aufweist.

10 Bevorzugt sind ferner auch Acrylatcopolymerisate,
die erhältlich sind, indem zunächst aus

- 15 a1) 5 bis 15 Gew.-% Vinylimidazol und/oder Di-
methylaminopropylmethacrylamid,
- a2) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer hy-
droxylgruppenhaltiger Monomerer,
- 20 a3) 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer
carboxylgruppenhaltiger Monomerer und
- a4) 40 bis 60 Gew.-% mindestens eines weiteren
ethylenisch ungesättigten, copolymerisierba-
ren Monomers,
- 25

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Kompo-
nenten a_1 bis a_4 jeweils 100 Gew.-% beträgt,

30 ein carboxyl-, amino- und ggf. hydroxylgruppenhalti-
ges Acrylatcopolymerisat hergestellt worden ist und
dieses Copolymerisat ggf. in einer zweiten Stufe mit
Carbonsäureanhydriden umgesetzt worden ist, wobei
die Menge an eingesetzten Carbonsäureanhydriden so
35 gewählt wurde, daß das entstehende Copolymerisat die

1 gewünschte Säurezahl aufweist.

Als Komponente a_2 können Hydroxialkylester α, β -unge-
5 sättigter Carbonsäuren mit primären oder sekundären
Hydroxylgruppen eingesetzt werden. Vorwiegend werden
Hydroxialkylester mit primären Hydroxylgruppen ein-
gesetzt, da sie in der polymeranalogen Reaktion mit
dem Carbonsäureanhydrid eine höhere Reaktivität auf-
10 weisen. Selbstverständlich können auch Mischungen
von Hydroxialkylestern mit primären Hydroxylgruppen
und Hydroxialkylester mit sekundären Hydroxylgruppen
verwendet werden, beispielsweise wenn man Hydroxyl-
gruppen im carboxylgruppenhaltigen Copolymer benö-
15 tigt, z.B. für die Einstellung der Verträglichkeit
des carboxylgruppenhaltigen Copolymers mit den ein-
gesetzten polaren Epoxidharzen, wie z. B. das Han-
delsprodukt Santolink LSE 120 oder LSE 114 der Firma
Monsanto.

20 Beispiele für geeignete Hydroxialkylester α, β -unge-
sättigter Carbonsäuren mit primären Hydroxylgruppen
sind Hydroxiethylacrylat, 3-Hydroxipropylacrylat, 4-
Hydroxibutylacrylat und die entsprechenden Meth-
acrylate. Als Beispiele für verwendbare Hydroxial-
25 kylester mit einer sekundären Hydroxylgruppe seien
2-Hydroxipropylacrylat, 2-Hydroxibutylacrylat,
3-Hydroxibutylacrylat und die entsprechenden Meth-
acrylate genannt.

30 Selbstverständlich können jeweils auch die entspre-
chenden Ester anderer, α, β -ungesättigter Carbonsäu-
ren, wie z.B. der Crotonsäure und der Isocrotonsäure
eingesetzt werden.

35 Vorteilhafterweise kann die Komponente a_2 zumindest

- 1 teilweise ein Umsetzungsprodukt aus einem Mol Hydroxiethylacrylat und/oder Hydroxiethylmethacrylat und durchschnittlich zwei Mol ϵ -Caprolacton sein.
- 5 Als Komponente a₂ kann zumindest teilweise auch ein Umsetzungsprodukt von hydroxylgruppenhaltigen Monomeren mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt werden. Die Zahl der Ethergruppen des Umsetzungsproduktes liegt im allgemeinen bei weniger
- 10 als 15, bevorzugt weniger als 10.

Beispiele für geeignete carboxylgruppenhaltige Monomere a₃ sind ungesättigte Carbonsäuren, wie z.B. Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Croton-, Isocroton-,

15 Aconit-, Malein- und Fumarsäure, Halbester der Malein- und Fumarsäure sowie β -Carboxiethylacrylat und Addukte von Hydroxialkylestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Carbonsäureanhydriden, wie z.B. Phthalsäure-mono-2-methacryloyloxiethyl-

20 ester, Hexahydrophthalsäure-mono-2-methacryloyloxiethylester, Hexahydrophthalsäure-mono-4-acryloyloxi-butylester sowie caprolactonmodifizierte Acrylatmonomere mit COOH-Gruppen, wie z.B. das Handelsprodukt TONE XM 300 der Firma Union Carbide/USA, ein Polyesteracrylat auf Basis Caprolacton mit einem Molgewicht von ca. 500 mit einer polymerisierbaren Doppelbindung und einer Carboxylgruppe. Ferner sind als

25 Komponenten a₃ auch die in der EP-B1-230330 auf Seite 2, Zeile 29 bis Seite 4, Zeile 8 beschriebenen langkettigen, Carboxylendgruppen aufweisenden Monomeren geeignet.

30

Diese langkettigen carboxylgruppenhaltigen Monomeren sind beispielsweise herstellbar, indem zunächst hydroxylgruppenhaltige Monomere mit Ethylenoxid

35 und/oder Propylenoxid umgesetzt werden und die re-

- 1
sultierenden Produkte dann mit einem Säureanhydrid
zu dem carboxylgruppenhaltigen Monomer umgesetzt
werden.
- 5 Zum Aufbau des Acrylatcopolymerisats werden außerdem
noch weitere, ethylenisch ungesättigte, copolymeri-
sierbare Monomere a_4 eingesetzt. Bei der Auswahl
dieser Monomeren ist darauf zu achten, daß der Ein-
bau dieser Monomeren a_4 nicht zu unerwünschten
10 Eigenschaften des Copolymerisats führt. So richtet
sich die Auswahl der Komponente a_4 weitgehend nach
den gewünschten Eigenschaften der härtbaren Zusam-
mensetzung in bezug auf Elastizität, Härte, Verträglichkeit und Polarität.
- 15 Beispielsweise können als Komponente a_4 Alkylester
von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren einge-
setzt werden.
- 20 Beispiele hierfür sind Methyl(meth)acrylat,
Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Bu-
tyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobu-
tyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Iso-
amyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclo-
25 hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat,
Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acry-
lat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Hexa-
decyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Octade-
cenyl(meth)acrylat sowie die entsprechenden Ester
30 der Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthal-, Croton-,
Isocroton-, Vinylessig- und Itaconsäure.

Diese Alkylester von ethylenisch ungesättigten
Carbonsäuren werden üblicherweise in einer Menge von
35 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 35 Gew.-%, je-

1

weils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren, eingesetzt.

5 Ferner sind als Komponenten a_4 auch vinylaromatische Verbindungen geeignet, beispielsweise Styrol, Vinyltoluole, α -Methylstyrol, Chlorstyrole, o-, m- oder p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxystyrol, p-tert.-Butylstyrol, p-Vinylphenol u.ä. Bevorzugt
10 werden Vinyltoluole sowie insbesondere Styrol eingesetzt. Diese vinylaromatischen Verbindungen werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren, eingesetzt.
15

Als Komponente a_4 können auch Monomere mit mindestens zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden, insbesondere um die Reaktivität und Vernetzungsdichte der
20 Lackfilme zu erhöhen.

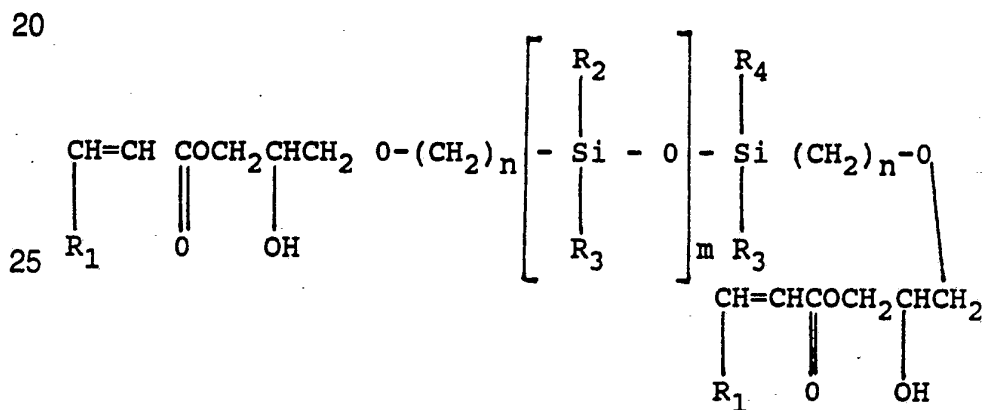
Vorteilhafterweise werden als Monomer mit mindestens zwei polymerisierbaren Doppelbindungen Dimethacrylate von Diolen mit 2 bis 12 C-Atomen eingesetzt, beispielsweise Glykoldimethacrylat, Propan-
25 dioldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Pentandioldimethacrylat, Hexandioldimethacrylat, Heptandioldimethacrylat, Methylhexandioldimethacrylat u.ä. Bevorzugt werden außerdem Reaktionsprodukte von Hydroxiethylmethacrylat und Ethylen- oder Propylenoxid oder den daraus entstehenden Dimeren eingesetzt. Die Verwendung dieser genannten, bevorzugt eingesetzten Verzweigungsmonomere bringt im Vergleich zu anderen
30 Verzweigungsmonomeren - wie sie beispielsweise in

- 1 der EP-A-158 161 beschrieben sind - den Vorteil einer besseren Farbzahl sowie den Vorteil einer Reduzierung der erforderlichen Reglermenge.
- 5 Die Verwendung von Verzweigungsmonomeren auf der Basis von Diacrylaten kann aufgrund von Nebenreaktionen (Michael Addition der Mercaptogruppe des Reglers mit den Doppelbindungen des Verzweigungsmonomers, katalysiert durch die tertiären Aminogruppen
- 10 des Vinylimidazols/Dimethylaminopropylmethacrylamids) zu Gelierungen führen. Die Verwendung von Divinylbenzol und seinen Derivaten führt zu einer zu starken Farbzahl der Harze sowie zu einer Sprödigkeit der resultierenden Filme.
- 15 Selbstverständlich können auch Kombinationen der mehrfach ungesättigten Monomeren eingesetzt werden. Falls als Komponente a_4 Monomere mit mindestens zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Doppel-
- 20 bindungen eingesetzt werden, so werden diese Verbindungen üblicherweise in einer Menge von mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren, eingesetzt.
- 25 Als Komponente a_4 können auch Polysiloxanmakromonomere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.000 bis 40.000, bevorzugt 2.000 bis 10.000, und im Mittel 0,5 bis 3,0 ethylenisch ungesättigten Doppel-
- 30 bindungen pro Molekül eingesetzt werden. Der Einsatz dieser Polysiloxanmakromonomere führt zu gut überlackierbaren Beschichtungen mit einer guten Witterungsbeständigkeit, einer guten Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit sowie einem guten Decklack-
- 35 stand und ausreichender Kratzfestigkeit.

1
 Als Komponente a₄ geeignet sind beispielsweise die
 in der DE-OS 38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, die
 in der DE-OS 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, die
 5 in der EP-B 358 153 auf den Seiten 3 bis 6 und die
 in der US-PS 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9 be-
 schriebenen Polysiloxanmakromomere.

Ferner sind auch andere Acryloxisilan-enthaltende
 Vinylmonomere mit den obengenannten Molekulargewich-
 10 ten und Gehalten an ethylenisch ungesättigten Dop-
 pelbindungen geeignet, beispielsweise Verbindungen,
 die herstellbar sind durch Umsetzung hydroxifunk-
 tioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließen-
 der Umsetzung des Reaktionsprodukts mit
 15 (Meth)Acrylsäure und/oder Hydroxialkylestern der
 (Meth)Acrylsäure.

Bevorzugt werden als Komponente a₁ Polysiloxanmakro-
 monomere der folgenden Formel eingesetzt:



mit

30 R₁ = H oder CH₃
 R₂, R₃, R₄, R₅, = gleiche oder verschiedene ali-
 phatische Kohlenwasserstoffreste
 mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere
 Methyl- oder Phenylrest

35

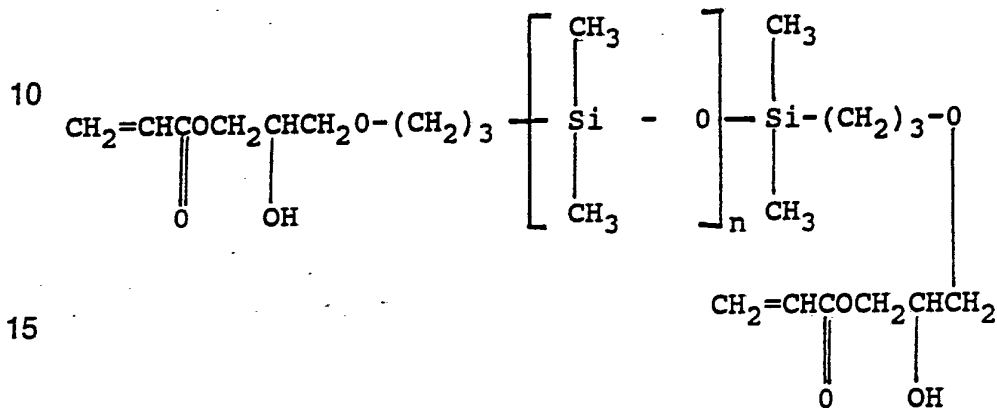
1

$n = 2$ bis 5 , bevorzugt 3

$m = 8$ bis 30

5

Besonders bevorzugt wird das α,ω -acryloxiorganofunktionelle Polydimethylsiloxan der Formel



mit $n \sim 9$, einem Acryloxiäquivalent von 550 g/Äquivalent, einer OH-Zahl von 102 mg KOH/g und einer Viskosität von 240 mPas (25°C) eingesetzt.

Falls als Komponente a_4 Polysiloxanmakromonomere eingesetzt werden, so liegt ihre Einsatzmenge üblicherweise bei weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen $0,05$ und $2,5$ Gew.-% und besonders bevorzugt bei weniger als 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren.

Als Komponente a_4 können selbstverständlich auch Mischungen der genannten Monomeren eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate erfolgt mittels Lösungspolymerisation in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch bei Temperaturen zwischen 80 und 150°C , bevorzugt zwischen 90

1 und 120°C. Die Polymerisation wird vorzugsweise
unter Ausschluß von Sauerstoff, z.B. durch Arbeiten
in einer Stickstoff-Atmosphäre, durchgeführt. Der
5 Reaktor ist mit entsprechenden Rühr-, Heiz- und Küh-
leinrichtungen sowie einem Rückflußkühler, in dem
flüchtige Bestandteile zurückgehalten werden, ausge-
rüstet. Es ist erfindungsgewesentlich, daß die Poly-
merisation in Gegenwart von Azoinitiatoren, wie bei-
10 spielsweise Azobiscarbonsäureamiden und Azobis-
carbonsäurenitrilen, durchgeführt wird. Beispiele
für geeignete Azoinitiatoren sind Azobisisovaleroni-
tril, Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), Azoisobu-
tylvaleronitril, Azobisisobutyronitril und Azobiscy-
15 clohexannitril. Geeignet sind auch Derivate der
Azoinitiatoren mit weiteren funktionellen Gruppen,
z. B. Hydroxyl- oder Carboxylgruppen. Ferner können
auch Mischungen der genannten Initiatoren eingesetzt
werden. Bevorzugt wird Azobisisovaleronitril einge-
20 setzt.

Die Initiatormenge beträgt in den meisten Fällen 0,1
bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu verarbeitende Mono-
merenmenge, sie kann ggf. aber auch höher liegen.
Üblicherweise wird der Initiator, gelöst in einem
25 Teil des für die Polymerisation eingesetzten Lö-
sungsmittels, allmählich während der Polymerisa-
tionsreaktion zudosiert. Bevorzugt dauert der
Initiatorzulauf etwa 0,5 bis 2 Stunden länger als
der Monomerenzulauf, um so auch eine gute Wirkung
30 während der Nachpolymerisationsphase zu erzielen.
Werden Initiatoren mit nur einer geringen Zerfall-
rate, d.h. lange Halbwertszeit unter den vorliegen-
den Reaktionsbedingungen eingesetzt, so ist es auch
möglich, den Initiator vorzulegen. Ferner kann der
35 Initiator auch teilweise vorgelegt werden.

1
Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart von Polyme-
risationsreglern durchgeführt, insbesondere wenn als
Komponente a₄ mehr als 5 Gew.-% difunktionelle Mono-
5 mere eingesetzt werden, um die Dispersität der re-
sultierenden Copolymeren einzuschränken und damit
die Viskosität der Harze zu reduzieren. Als Regler
eignen sich vorzugsweise Mercaptoverbindungen, wobei
besonders bevorzugt Mercaptoethanol eingesetzt wird.
10 Andere mögliche Regler sind beispielsweise Alkylmer-
captane, wie z.B. t-Dodecylmercaptan, Octylmercap-
tan, Phenylmercaptan, Octyldecylmercaptan, Butylmer-
captan, Thiocarbonsäuren, wie etwa Thioessigsäure
oder Thiomilchsäure.

15
Diese Regler werden in einer Menge von bis zu
2 Gew.-%, bezogen auf die zu verarbeitende Monome-
renmenge, eingesetzt. Vorzugsweise werden sie in
einem der Monomerenzuläufe gelöst und mit den Mono-
20 meren zugegeben, soweit ausgeschlossen werden kann,
daß Nebenreaktionen stattfinden. Bevorzugt ist die
zugegebene Reglermenge zeitlich konstant.

Die Polymerisation wird in einem organischen, gegen-
25 über den eingesetzten Monomeren und ggf. gegenüber
Carbonsäureanhydriden inerten, Lösemittel durchge-
führt. Bevorzugt liegt der Polymerisationsfestkörper
bei mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwi-
schen 45 und 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-
30 wicht der Reaktionsmischung. Beispiele für geeignete
Lösemittel sind handelsübliche alkylierte aromati-
sche Kohlenwasserstoffe bzw. Gemische mit einem Sie-
debereich von 130 bis 220°C, Toluol, Xylol und an-
dere aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, wie z.B.
35 Butylacetat, 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykol-

1
acetat, Ethylethoxipropionat u.ä. sowie aliphatische Kohlenwasserstoffe u.ä. Findet nach der Polymerisation keine Addition von Anhydriden statt, so können
5 auch höhersiedende Alkohole und/oder Esteralkohole, wie z. B. sek.-Butanol und 1-Methoxypropanol, eingesetzt werden.

Die Komponenten a_1 und/oder a_2 und/oder a_3 und/oder a_4 können auch zumindest teilweise zusammen mit
10 einem Teil der insgesamt einzusetzenden Lösemittelmenge vorgelegt und auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufgeheizt werden. Die restliche Menge des Lösemittels wird - wie bereits beschrieben - vorzugsweise zusammen mit dem Katalysator allmählich
15 zugefügt. Die ggf. noch vorhandene restliche Menge der Monomeren wird zudosiert.

Die zur Härtung der Beschichtungsmittel erforderlichen Carboxylgruppen können zumindest teilweise da-
20 durch in das Copolymerisat eingeführt werden, daß das in der Stufe A erhaltene hydroxyl- und aminogruppenhaltige Acrylatcopolymerisat mit Carbonsäureanhydriden umgesetzt wird.

25 Die für die Reaktion mit den Carbonsäureanhydriden eingesetzten Copolymerisate weisen dabei üblicherweise eine OH-Zahl von 40 bis 250 mg KOH/g, bevorzugt von 80 bis 140 mg KOH/g, auf.

30 Für die Addition an die hydroxylgruppenhaltigen Copolymeren geeignete Carbonsäureanhydride sind die Anhydride von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen gesättigten und/oder ungesättigten Di- und Polycarbonsäuren wie beispielsweise die An-
35 hydride der Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure,

1 Hexahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure,
Itaconsäure, Glutarsäure, Trimellithsäure und Pyro-
5 mellithsäure sowie deren halogenierte oder alky-
lierte Derivate.

Bevorzugt eingesetzt werden Anhydride der Phthal-
säure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäure sowie
Methylhexahydrophthalsäureanhydrid.

10 Die Umsetzung der hydroxylgruppenhaltigen Copolyme-
risate mit den Carbonsäureanhydriden erfolgt übli-
cherweise bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C,
bevorzugt zwischen 50 bis 70°C.

15 Die für den Einsatz in Beschichtungsmitteln, die
durch Zusatz von Polyepoxiden gehärtet werden, ge-
eigneten amino- und carboxylgruppenhaltigen Acrylat-
copolymerisate weisen bevorzugt eine Säurezahl von
20 20 bis 150 mg KOH/g, besonders bevorzugt 30 bis
90 mg KOH/g, und eine Aminzahl von 5 bis 60 mg
KOH/g, besonders bevorzugt von 10 bis 40 mg KOH/g,
auf. Bevorzugt weist dieses Acrylatcopolymerisat
außerdem eine OH-Zahl von größer als 20 mg KOH/g
25 auf, da in diesem Fall eine besonders gute Verträglich-
lichkeit mit den als Vernetzungsmitteln eingesetzten
polaren Polyepoxiden gegeben ist.

Außerdem weisen diese amino- und carboxyl- sowie
ggf. hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisate
30 bevorzugt zahlenmittlere Molekulargewicht von 1000
bis 5000, besonders bevorzugt von 1500 bis 3500 auf.

Neben diesen erfindungsgemäßen amino- und carboxyl-
gruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten können die
35 Beschichtungsmittel als Bindemittel ggf. noch ein

1 carboxylgruppenhaltiges Kondensationsharz enthalten.
Bevorzugt werden Kondensationsharze mit einer Säure-
zahl von 10 bis 160 mg KOH/g, besonders bevorzugt 20
5 bis 120 mg KOH/g, und einer Aminzahl von 3 bis 90 mg
KOH/g, besonders bevorzugt 10 bis 60 mg KOH/g, ein-
gesetzt. Bevorzugt werden Kondensationsharze mit
einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis
3000, besonders bevorzugt von 1000 bis 2500 einge-
10 setzt. Das Mischungsverhältnis liegt in diesem Fall
üblicherweise zwischen 40 und 90 Gew.-% Acrylatcopol-
ymerisat sowie zwischen 10 und 60 Gew.-% Kondensa-
tionsharz. Bevorzugt liegt das Mischungsverhältnis
bei 70 bis 50 Gew.-% Acrylatcopolymerisat und 30 bis
15 50 Gew.-% Kondensationsharz.

Beispiele für geeignete Kondensationsharze sind
carboxylgruppenhaltige Polyester und/oder Alkyd-
harze. Beispielsweise sind die in der WO 88/01629
auf Seite 3, Zeile 15 bis Seite 12, Zeile 20 be-
20 schriebenen Polyesterharze geeignet, wobei bei der
Auswahl der dort beschriebenen Aufbaukomponenten
darauf zu achten ist, daß sie keinen negativen Ein-
fluß auf die Farbzahl der Beschichtungsmittel haben.

25 Für die Herstellung von Polyestern mit möglichst
niedriger Farbzahl ist die Verwendung von aliphati-
schen und cycloaliphatischen Polycarbonsäuren bzw.
von deren Anhydriden, die nicht nach dem Oxo-Prozeß
hergestellt werden, bevorzugt. Besonders bevorzugt
30 ist die Verwendung von Cyclohexandicarbonsäure, da
sie zu farblosen Polymeren führt, die außerdem
zugleich zu einer guten Trocknung und Härteentwick-
lung im Lackfilm führen. Gegebenenfalls können zu-
sammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäu-
35 ren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoe-

1 säure, tert. Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure und Fettsäuren natürlich vorkommender Öle. Zur Flexibilisierung dieser Kondensationsharze können als Polycarbonsäure auch Dimerfettsäuren, wie z.
5 B. die Handelsprodukte PRIPOL 1009, 1013, 1022 der Firma Unichema, eingesetzt werden.

Bevorzugt enthalten auch die eingesetzten Kondensationsharze tertiäre Aminogruppen, sofern diese Aminogruppen keinen negative Einfluß auf die Farbzahl
10 der Beschichtungsmittel haben. Bevorzugt werden die Aminogruppen durch Verwendung von N-Methyl-bis-(2-hydroxiethyl)-amin als Aufbaukomponente in das Kondensationsharz eingeführt.

15 Als Vernetzungsmittel enthalten diese erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Epoxidverbindungen mit mindestens 2 Epoxidgruppen pro Molekül. Aufgrund der geringeren Vergilbungsneigung werden insbesondere
20 aliphatische und/oder alicyclische Epoxidharze eingesetzt. Das Vernetzungsmittel wird dabei üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Verhältnis der freien Carboxylgruppen des Bindemittels (Acrylatcopolymerisat plus ggf. weiteres
25 carboxylgruppenhaltiges Polykondensationsharz) zu den Epoxidgruppen des Epoxidharzes im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt. Der Gehalt des Beschichtungsmittels an Bindemittel plus Vernetzungsmittel liegt üblicherweise zwischen 30 und 70 Gew.-%, bezogen auf
30 das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels.

Beispiele für als Vernetzungsmittel geeignete Epoxidharze sind cycloaliphatische Bisepoxide, epoxidierte Polybutadiene, die durch Reaktion von
35 handelsüblichen Polybutadienölen mit Persäuren bzw.

1 organischen Säure-H₂O₂-Mischungen entstehen, Epoxi-
dierungsprodukte natürlich vorkommender Fette, Öle,
Fettsäurederivate, modifizierter Öle, epoxidgruppen-
5 haltige Novolake, Glycidylether eines mehrwertigen
Alkohols, z.B. Ethylenglykoldiglycidylether, Glyce-
rinpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether,
Trimethylolpropanpolyglycidylether und Pentaery-
thritpolyglycidylether sowie geeignete Acrylatharze
10 mit seitenständigen Oxirangruppen. Des weiteren kön-
nen auch vorteilhaft als Vernetzungsmittel Um-
setzungsprodukte von hydroxylgruppenhaltigen Poly-
epoxiden mit Di- oder Polyisocyanaten eingesetzt
werden, wie sie z.B. durch Umsetzung OH-funktional-
15 ler Epoxide, wie z.B. von Sorbitolpolyglycidyl-
ethern, mit Isophorondiisocyanat entstehen.

Ebenfalls als bevorzugte Vernetzungsmittel einge-
setzt werden polare Epoxide, beispielsweise auf der
20 Basis eines Umsetzungsproduktes von Melaminharzen
mit Acrylamid unter anschließender Epoxidierung der
Acryl-Doppelbindung. Beispielhaft für diese Sub-
stanzklasse sei das Handelsprodukt Santolink LSE 114
und Santolink LSE 120 der Firma Monsanto genannt,
25 bei dem das Epoxidharzgrundgerüst ein zweikerniges
Melamin ist, das zahlenmittlere Molekulargewicht bei
ca. 1200 bis 2000 liegt und das Epoxid-Äquivalentge-
wicht bei ca. 300 bis 350 liegt.

Für die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ge-
30 eignete Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol,
Methoxypropanol, Xylol, Butanol, Ethylacetat, Butylace-
tat, Pentylacetat, Glutarsäuredimethylester, Bernstein-
säuredimethylester, 1-Methoxypropylacetat-2, Ethoxi-
ethylpropionat, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykoldiacetat,
35 Ethylenglykolmonoethyl- und -butylether oder deren

1 Acetate, Ethylenglykoldimethylether, Diethylengly-
koldimethylether, Aromaten enthaltende Benzine, Cyc-
lohexanon, Methylethylketon, Aceton, Acetoxiglykol-
5 säurebutylester, Acetoxiglykolsäureethylester.

Diese Lösungsmittel können einzeln oder auch als Mi-
schung verschiedener Lösungsmittel eingesetzt wer-
den. Der Lösemittelgehalt der Beschichtungsmittel
10 liegt üblicherweise zwischen 70 und 30 Gew.-%, bezo-
gen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können
außerdem noch übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üb-
lichen Mengen, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen
15 auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels ent-
halten, beispielsweise geringe Mengen eines üblichen
Reduktionsmittels sowie Verlaufsmittel, Silikonöle,
Weichmacher, wie Phosphorsäureester und Phthalsäure-
20 ester, viskositätskontrollierende Zusätze, Mattie-
rungsmittel, UV-Absorber und Lichtschutzmittel u.ä.
sowie ggf. externe Härtungskatalysatoren, wie z. B.
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), Diazabicyclo-
alkene, wie z. B. 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
25 und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und andere
Amine, sofern sie sich nicht nachteilig auf die Ver-
gilbung der Klarlacke auswirken. Bevorzugt wird als
Vernetzungskatalysator 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
eingesetzt.

30 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen
sich insbesondere für den Einsatz als Klarlack, be-
sonders bevorzugt für die Applikation auf Wasserba-
sislack (Metallic-Wasserbasislack oder pigmentierter
Wasserbasislack). Sie können aber auch beispiels-
35 weise als pigmentierter Decklack eingesetzt werden.

1

Sie sind daher bevorzugt füllstoff- und pigmentfrei, können aber auch ggf. übliche Pigmente und Füllstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0 bis 60

5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, enthalten, wie z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Bariumsulfat, Silikate, Glasfasern, Titandioxid u.ä.

10 Diese Beschichtungsmittel können durch Spritzen, Fluten, Tauchen, Walzen, Rakeln oder Streichen auf ein Substrat in Form eines Films aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel lassen
15 sich auf die verschiedensten Unterlagen aufbringen. Geeignete Substrate sind beispielsweise Metalle, wie Eisen, Zink, Titan, Kupfer, Aluminium, Stahl, Messing, Bronze, Magnesium oder dergleichen, weiter Keramik, Holz, Glas, Beton, Kunststoffe.

20 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel härten bei relativ niedriger Temperatur, d.h. bei Raumtemperatur oder etwas erhöhten Temperaturen. Die niedrige Härtungstemperatur sowie die kurze Härtungszeit sind
25 auf das Vorliegen eines internen Katalysators im Bindemittelsystem zurückzuführen. Sind kurze Härtungszeiten und niedrige Härtungstemperaturen erwünscht, so wird ein Bindemittel mit einer relativ hohen Aminzahl eingesetzt.

30 Aufgrund der niedrigen Härtungstemperaturen von i.a. 20 bis 80°C eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel insbesondere für die Autoreparaturlackierung, sie können aber selbstverständlich
35 auch für die Serienlackierung eingesetzt werden. Die

1 Beschichtungsmittel werden insbesondere als Klar-
lack, beispielsweise auf einer Metallic-Basislack-
schicht, eingesetzt. Vorzugsweise werden sie als
5 Klarlack auf einer Wasserbasislackschicht (Metallic-
Wasserbasislack oder pigmentierter Wasserbasislack)
eingesetzt. Sie können aber auch als pigmentierter
Decklack, eingesetzt werden. Denkbar ist auch ein
Einsatz als Füller oder Grundiermaterial.

10 Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher
erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze
sind dabei Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich
etwas anderes festgestellt wird.

15 1. Herstellung von erfindungsgemäßen Copolymerisatlösun-
gen

In einem 4l-Edelstahlkessel, ausgerüstet mit Rührer,
20 Rückflußkühler und Zulaufgefäßen wird ein Lösemittelge-
misch aus Xylol und Butylacetat vorgelegt und auf 110°C
aufgeheizt. Die Gesamtlösemittelmenge wird so festgelegt,
daß nach beendeter Polymerisation der nichtflüchtige An-
teil bei theoretisch 50% liegt. Das Verhältnis der Löse-
25 mittel zueinander beträgt 1:1. Kleinere Mengen an Xylol
(1-2%), bez. auf die Gesamtrezeptur können ggfs. zur Rei-
nigung der Zulaufgefäße zurückgehalten werden. Die Mono-
meren werden innerhalb von 3 Stunden, die Initiatorlösung
(20%ige Lösung in Butylacetat) innerhalb von 3,5 Stunden
30 zudosiert.

Bei Einsatz von Dimethylaminopropylmethacrylat ist das
amino-funktionelle Monomer vom Regler separat zuzudosie-
ren. Das aminofunktionelle Monomer wird zusammen mit den
35 Acrylsäureestern und der Regler (Mercaptoethanol) zusam-

1 men mit den Methacrylsäureestern zudosiert.

Während der Dosierung wird die Temperatur bei konstant
5 110°C gehalten. Nach Beendigung des Initiatorzulaufes wird
noch für mindestens zwei Stunden bei der Polymerisations-
temperatur gehalten und stündlich Festkörpergehalt und
Viskosität der Lösung gemessen.

10 Die Copolymerisatlösung wird dann abgekühlt auf 50°C und
es wird die berechnete Menge Hexahydrophthalsäureanhydrid
zugegeben, um eine Säurezahl von 70 mg/KOH (bez. auf
Festanteil) zu erreichen. Dabei wird die Säurezahl des
Copolymerisates nach der Polymerisation berücksichtigt.

15 Die Addition des Anhydrides verläuft stark exotherm. Nach
Abklingen der exothermen Reaktion hält man noch eine wei-
tere Stunde bei 50°C und kontrolliert dann über die Säure-
zahl den Reaktionsfortschritt durch Vergleich der Werte
nach Zugabe von Alkohol und nach Zugabe von Wasser zur
20 Probe und anschließender Titration mit wässriger, bzw.
alkoholischer 0,5 molarer KOH. Sind beide Werte nahezu
gleich, wird mit sekundär- Butanol auf eine Konzentration
von 50% verdünnt.

25 Die Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung der Copolymerisat-
lösungen wider. Die Copolymerisatlösungen E1 und E2 stel-
len erfindungsgemäße Beispiele, die Copolymerisatlösungen
V1 bis V3 Vergleichsbeispiele dar.

30 In der Tabelle 1 ist SZ = Säurezahl in mg KOH/g, bezogen
auf Festharz. Der Meßwert (1) wurde bestimmt nach der Po-
lymerisationsstufe. Der Meßwert (2) wurde bestimmt nach
der polymeranalogen Umsetzung. Die Viskosität wurde auf
einem Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23°C in dPa's gemes-
35 sen.

1 2. Herstellung von carboxylgruppenhaltigen Polykondensa-
tionsharzen

5 2.1. Carboxylgruppenhaltiges Polykondensat 1:

In einem 4-l-Edelstahlkessel, ausgerüstet mit Rührer, wasserdampfbeheizter Trennkolonne, Wasserabscheider und Rückflußkühler werden eingewogen:

10	1014,1 Teile	Hexahydrophthalsäureanhydrid
	1245,7 Teile	Cyclohexandicarbonsäure (90%ig)
	359,1 Teile	Methyldiethanolamin
	1507,1 Teile	Trimethylolpropan
15	433,5 Teile	Isononansäure (3,3,5 Trimethylhexansäure)
	167,2 Teile	Benzoessäure
	197,0 Teile	Xylol
	4,7 Teile	Triisodecylphosphit

20 Die Mischung wird aufgeschmolzen und innerhalb von 5
 Stunden auf 180°C aufgeheizt. Das bei der Reaktion gebil-
 dete Wasser wird kontinuierlich ausgekreist, das Schlepp-
 mittel Xylol wird in den Kessel zurückgeführt. Die Tempe-
 25 ratur wird bei 180°C gehalten, bis eine Säurezahl von 20
 mg KOH bei einer Viskosität 5,2 dPa's (50%ig in Xylol)
 erreicht wird. Danach wird gekühlt und mit Xylol auf
 einen Feststoffgehalt von 80% angelöst. Nach Abzug der
 30 Proben berechnet sich die für eine Endsäurezahl zuzuge-
 bende Menge Hexahydrophthalsäureanhydrid zu 636,5 Teilen.
 Zusätzlich werden 0,05% (bez. auf Festharz) Triisodecyl-
 phosphit zugegeben. Durch Verdünnen mit Xylol wird die
 Addition dann bei einem Feststoffgehalt von 70% durchge-
 führt. Die Temperatur wird während der Addition bei 60-
 35 80°C gehalten. Der Reaktionsfortschritt wird durch Be-

1
 stimmung der wässrigen und alkoholischen Säurezahl ver-
 folgt. Sind beide Säurezahlen annähernd gleich, wird mit
 Xylol auf 65% und anschließend mit sekundär-Butanol auf
 5 einen Feststoffgehalt von 60% angelöst. Das Polykondensat
 weist dann eine Viskosität von 5,7 dPa's (50%ig in Xylol,
 Platte/Kegel 23°C) und eine Säurezahl von 69-71 mg KOH/g
 auf.

10

2.2. Carboxylgruppenhaltiges Polykondensat 2:

Nach dem gleichen Verfahren wie bei der Herstellung von
 Polykondensat 1 wird aus folgenden Rohstoffen Polykonden-
 15 sat 2 hergestellt:

	488,0	Teile	Hexahydrophthalsäureanhydrid
	515,0	Teile	Cyclohexandicarbonsäure (90%ig)
	82,8	Teile	Methyldiethanolamin
20	752,0	Teile	Trimethylolpropan
	200,0	Teile	Isononansäure (3,3,5 Trimethylhexansäure)
	77,0	Teile	Benzoesäure
	72,5	Teile	Neopentylglykol
25	88,0	Teile	Xylol
	1,14	Teile	Triisodecylphosphit

Nach Erreichen einer Säurezahl von 18 mg KOH/g wird abge-
 kühlt und es werden 321,1 Teile Hexahydrophthalsäure, 886
 30 Teile Xylol und 1,12 Teile Triisodecylphosphit zugegeben.
 Die Additionsreaktion wird bei 50 - 60°C durchgeführt,
 bis eine Säurezahl von 68,3/69,2 (wässrig/alkoholisch)
 erreicht ist. Anschließend wird mit Xylol auf einen Fest-
 stoffgehalt von 65% und mit sekundär-Butanol auf 60% an-
 35 gelöst. Die so erhaltene Polykondensatlösung weist eine

1 Viskosität von 13,5 dPa's auf (Platte/Kegel 23°C).

5 3. Herstellung und Applikation von Klarlacken

Aus den in Tabelle 2 angegebenen Komponenten werden durch Vermischen die Klarlacklösungen EL1 und EL2 (erfindungsgemäße Beispiele) und VL1 bis VL3 (Vergleichsbeispiele) hergestellt.

Die Klarlacklösungen werden mit der Lackverdünnung auf eine Viskosität, gemessen im DIN 4-Auslaufbecher bei 20°C, von 21 Sekunden eingestellt. Die Lacklösungen werden dann mit der angegebenen Menge Härterlösung und DABCO-Lösung vermischt. Zur Bestimmung der Pendelhärte werden von den Lacken Glasaufgüsse hergestellt. Die Lackfilme werden für 30 Minuten bei 60°C oder 20 Minuten bei 80°C eingebrannt, anschließend noch 2 Stunden bei Raumtemperatur (23°C) belassen und danach die Pendelhärte gemessen. Bei einer Schichtdicke von 20 µm (trocken) wird dann die Pendelhärte des Filmes bestimmt. Für die anderen Prüfungsvorgänge wird der Lack auf phosphatierte und beschichtete Stahlbleche appliziert. Die phosphatierten Stahlbleche werden hierzu mit einem handelsüblichen 2-Komponenten Polyurethan-Füller (OH-Komponenten = polyestermodifiziertes hydroxylgruppenhaltiges Acrylat mit einer OH-Zahl von 140 - 160 mg KOH/g; Isocyanat-Komponente = über Isocyanuratstruktur trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat) beschichtet, über Nacht getrocknet und anschließend mit einem handelsüblichen konventionellen Metallic-Basis-Lack (physikalisch getrocknet, basierend auf Polyesterharz, Melaminharz, Celluloseacetobutyrat, Aluminium-flakes) beschichtet. Nach einer Abluftzeit von 30 min wird der Klarlack appliziert. Die Tafeln wer-

1

den sofort den beschriebenen Prüfungen unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

5

10

15

20

25

30

35

	E1	E2	V1	V2	V3
Hydroxiethylmethacrylat	24	24	24	24	24
4-Hydroxybutylacrylat	15	15	15	15	15
Cyclohexylmethacrylat	10	10	10	10	10
Dimethylaminoethylmethacrylat			10		
Vinylimidazol	10				
Dimethylaminopropylmethacrylamid		10			
Morpholinoethylmethacrylat				10	
Dimethylaminoeopentylacrylat					10
1,6-Hexandioldimethacrylat	16	16	16	16	16
2-Ethylhexylacrylat	10	10	10	10	10
Azoisovaleronitril	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
2-Mercaptoethanol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
SZ (1) (mg KOH/g)	1,5	1,5	4,14	5,32	4,1
SZ (2) (mg KOH/g)	75,5	70,0	71,1	73,3	70,0
FK (15 min, 180°C)	49,5	49,0	50,4	48,0	46,4
FK (60 min, 130°C)	57,1	50,6	48,3	49,4	50,4
Viskosität (1) (original) (dPa s)	>40	7,1	5,0	2,9	3,2
Viskosität (2) (original) (dPa s)	35,0	35,0	16,5	4,8	6,0
Farbzahl (Gardner)	2	1-2	2-3	5	7

Tabelle 1: Zusammensetzung der Copolymerisatlösungen in Teilen und physikalische Eigenschaften

35 30 25 20 15 10 5 1

Tabelle 2: Zusammensetzung der Klarlacke in Teilen

	EL1	EL2	VL1	VL2	VL3	EL3	EL4
Isopropanol	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	---	---
1-Methoxypropylacetat	---	---	---	---	---	---	14.5
Butylacetat 85/100	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	10.5	---
Solvenon PM	---	---	---	---	---	2.0	---
Butylglykol	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	---
Butylglykollacetat	---	---	---	---	---	1.5	1.5
Fluorad FC 430 Lsg. 1)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Tinuvin 440 ²⁾	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	---	---
Tinuvin 123 ⁴⁾	---	---	---	---	---	1.0	1.0
Tinuvin 900 ³⁾	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.0	1.0
Polykondensat 1	---	---	27.0	---	---	---	---
Polykondensat 2	27.0	27.0	---	27.0	27.0	27.0	27.0
Copolymerisatlösung E1	53.0	---	---	---	---	53.0	53.0
Copolymerisatlösung E2	---	53.0	---	---	---	---	---
Copolymerisatlösung V1	---	---	53.0	---	---	---	---
Copolymerisatlösung V2	---	---	---	53.0	---	---	---
Copolymerisatlösung V3	---	---	---	---	53.0	---	---
DABCO Lösung ⁵⁾	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
Härterlösung A ⁶⁾	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	---	---
Härterlösung B ⁷⁾	---	---	---	---	---	50.0	50.0

1 Erläuterungen zu Tabelle 2:

- 5 1) Lösung von 5 Teilen des handelsüblichen Verlaufsmittels Fluorad FC 430 der Firma 3M in 95 Teilen Xylol
- 2) handelsübliches Lichtschutzmittel auf Basis eines sterisch gehinderten Amins
- 10 3) handelsübliches Lichtschutzmittel auf Basis Benzotriazol
- 4) handelsübliches Lichtschutzmittel auf Basis eines sterisch gehinderten Amins
- 15 5) DABCO Lösung:
- | | |
|-----------------------|------------|
| Diazobicyclooctan | 5.5 Teile |
| Butylglykolacetat | 9.5 Teile |
| 1-Methoxypropylacetat | 42.5 Teile |
| 20 Butylacetat 98 | 42.5 Teile |
- 25 6) Härterlösung A: Lösung von 63,8 Teilen eines handelsüblichen Epoxidharzes auf Basis eines zweikernigen Melaminharzes mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1200 bis 2000 und einem Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 350 (Handelsprodukt Santolink LSE 114 der Firma Monsanto) in 36,2 Teilen Methoxypropanol
- 30 7) Härterlösung B: Lösung von 100 Teilen einer 60 %igen Lösung eines handelsüblichen Epoxidharzes auf Basis eines zweikernigen Melaminharzes mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1200 bis 2000 und
- 35 einem Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 350 (Handelsprodukt Santolink LSE 114 der Firma Monsanto) in Methoxypropanol-2 und 33,3 Teilen Butylacetat 98/100 (Festkörpergehalt 45 %)

35 30 25 20 15 10 5 1

Tabelle 3: Ergebnisse der Lackprüfung

	E 1	E 2	VL1	VL2	VL3	EL3	EL4
Verdünnung A Gew.-% ¹⁾	26.2	23.0	24.6	10.0	7.0	---	---
Verdünnung B Gew.-% ²⁾	---	---	---	---	---	20	20
Trocknung staubfrei ³⁾ (min)	30	30	30	75	75	90	75
klebfrei ⁴⁾	210	210	240	>360	360	255	225
Drying Recorder ⁵⁾ 1.Phase	20	25	30	25	40	40	30
2.Phase	90	175	195	215	240	150	95
3.Phase	>360	>360	>360	>360	>360	230	165
Pendelhärte ⁶⁾ 20 min, 80°	79	60	65	41	38	85	90
30 min, 60°	40	39	38	30	25	63	61
RT, 24 h						48	52
Abklebtest ⁷⁾	m	m	m	st m	st m	m	i.O.
Delta E vor QUV ⁸⁾	3.35	2.80	5.06	4.18	4.6	---	---
Delta E nach 500h QUV	3.15	4.86	9.15	10.24	7.36	---	---

1 Erläuterungen zu Tabelle 3 :

1) Lackverdünnung A:

5	Methoxypropanol	50
	1-Methoxypropylacetat-2	25
	n-Butanol	25

10 2) Lackverdünnung B:

	Butylglykolacetat	10
	1-Methoxypropylacetat-2	45
	Butylacetat 98/100	45

15 3) Staubfreiheit: Ca. 15 Minuten nach dem Aufspritzen des
Lackes wird die Tafel an einer Ecke mit einer kleinen
Probe Seesand (3 - 4 g) bestreut. Die Tafel wird dann
aus einer Höhe von 30 cm mit der Kante aufgestoßen
20 (freier Fall). Staubfreiheit ist erreicht, wenn keine
Sandanhaftung vorliegt. Die Prüfung wird nach jeweils
15 Minuten wiederholt, kurz vor Erreichen der Staub-
freiheit wird das Wiederholungsintervall auf 5 Minuten
verkürzt.

25 4) Klebfreiheit:

Ca. 20 Minuten nach Erreichen der Staubfreiheit wird
die lackierte Tafel mit einem ca. 3cm² Blättchen Pa-
30 pier belegt. Auf dieses Papier wird eine kleine Platte
aus Hartkunststoff gelegt, auf das dann ein Gewicht von
100g aufgelegt wird. Nach genau 1 Minute wird wie beim
Test auf Staubfreiheit geprüft, ob das Papier noch an-
haftet. Zeitintervall wie bei der Prüfung auf Staub-
freiheit.

35 5) Drying recorder: Die Prüfung erfolgt mit einem Gerät
des Typs B.K. Drying Recorder Hersteller: The Mickle

1
Laboratory Engineering Co.Ltd., Gomshall, GB nach der
folgenden Vorschrift. Vor der Lackierung der Stahlble-
che mit dem Basislack werden 25 mm breite und 30 cm
5 lange Glasstreifen in Längsrichtung auf die jeweilige
Prüftafel geklebt. Die Prüftafeln mitsamt Glasstreifen
werden dann mit dem Basislack und nach einer Ablüft-
zeit von 30 Minuten mit dem Klarlack beschichtet. Die
Glasstreifen werden entfernt und in einer speziellen
10 Prüfvorrichtung (Drying recorder) eingespannt. Mit
Hilfe des Drying recorders wird nun eine Nadel mit
einem Durchmesser von 1 mm innerhalb von 6 Stunden
über den Lack gezogen. Dabei erscheinen, bedingt durch
die Trocknung des Lackes, drei unterschiedliche Kratz-
15 spuren, Phasen genannt. In der ersten Phase dringt die
Nadel bis zum Glas durch, der Lack fließt noch zusam-
men. In der zweiten Phase ist eine deutliche Kratzspur
zu erkennen, der Lack fließt nicht mehr zusammen. In
der dritten Phase dringt die Nadel nur sehr leicht in
20 die Lackoberfläche ein und hinterläßt nur eine kaum
sichtbare Spur. Als Phasenwechsel wird die Mitte des
Übergangs zwischen zwei eindeutig definierbaren Phasen
angegeben.

25 6) Pendelhärte nach König in Ausschlägen (Faktor 1,4 =
Sekunden)

Die Abprüfungen erfolgten jeweils bei einer Umge-
bungstemperatur von 20 - 23°C.

30 7) Abklebtest

Nach 24h Lagerung der Tafeln bei Raumtemperatur wird
ein Streifen Tesakrepp 4330 locker auf die Testtafel
35 aufgeklebt und anschließend durch zweimaliges Überroll-
len mit einem Metallzylinder (ca.7 cm lang, ca. 6 cm
breit, Gewicht ca. 1.5 kg) angeedrückt. Nach 1 Stunde

1 wird das Band entfernt und nach Stärke der Markierung
beurteilt.

Beurteilung:

5 in Ordnung: i.O.,
leicht markiert: l.m.,
markiert: m,
stark markiert: st.m.

10 8) QUV-Test:

Für den QUV-Test werden die Klarlacke auf phosphatierte Stahlbleche appliziert. Die phosphatierten Stahlbleche werden hierzu mit einem handelsüblichen 2-Komponenten Polyurethan-Füller beschichtet, über Nacht getrocknet und mit einem konventionellen reinweißen 2-Komponenten Polyurethan-Decklack beschichtet. Nach einer Alterung von 2 - 3 Tagen werden die Tafeln angeschliffen und mit dem zu prüfenden Klarlack mit einer Schichtdicke von ca. 50 μm beschichtet. Nach einer Alterungsphase von 7 Tagen wird der relative Farbton der so beschichteten Tafeln mittels Farbcomputer gegen eine ungeschliffene unbelastete weiße Tafel bestimmt. Die Prüfbleche werden dann in einem QUV-Testgerät (QUV-accelerated-weathering-tester der Firma Q-Panel Company, Cleveland, Ohio, USA) in einem 12-Stunden-Zyklus mit UV-Licht (Lichtquelle FS-40 fluorescence sun lamps UVB 313) für 8 Stunden bei einer Oberflächentemperatur von 70°C und anschließend für 4 Stunden einer Feuchtigkeitsbelastung von 100% relativer Luftfeuchtigkeit bei 50°C ausgesetzt. Nach jeweils 100 Stunden Lichtbelastung wird die Farbtonverschiebung gegen die weiße unbelastete Tafel gemessen. Die Angabe erfolgt in Delta E nach DIN 6174 (CIELAB-System).

35

Farbtonverschiebungen von Delta E = 3 sind mit dem ungeübten Auge zu erkennen und werden i. d. Regel bei

1

konventionellen Klarlacken auf Basis von OH-Acrylaten, die mit einem trimerisierten Hexamethylendiisocyanat vernetzt werden, nach 500 Stunden Belastung erreicht.

5

Wie aus Tabelle 1 und 3 hervorgeht, zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele gegenüber den Vergleichsbeispielen sowohl eine geringere Anfangsfarbzahl (Farbzahlen nach Gardner, Delta E-Werte) als auch nach 500 Stunden QUV-Belastung eine geringere Vergilbung.

10

15

20

25

30

35

1

Patentansprüche

5 1. Aminogruppen, Carboxylgruppen und ggf. Hydroxyl-
gruppen enthaltendes Acrylatcopolymerisat, das
erhältlich ist durch Copolymerisation in einem
organischen Lösemittel bei Temperaturen zwischen
10 80 und 150°C unter Verwendung von Polymerisa-
tionsinitiatoren und unter Verwendung mindestens
eines ethylenisch ungesättigten Monomeren mit
einer tertiären Aminogruppe, dadurch gekennzeich-
net, daß das Acrylatcopolymerisat hergestellt
worden ist, indem

15

A) mittels radikalischer Lösungspolymerisation
unter Verwendung von Azoinitiatoren bei Tempe-
raturen von 80 bis 150°C aus

20

a₁) 1 bis 20 Gew.-% Vinylimidazol und/oder Di-
methyaminopropylmethacrylamid,

a₂) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer hy-
droxylgruppenhaltiger Monomere,

25

a₃) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer
carboxylgruppenhaltiger Monomere und

30

a₄) 30 bis 85 Gew.-% mindestens eines weiteren
ethylenisch ungesättigten, copolymerisier-
baren Monomers,

35

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Kompo-
nenten a₁ bis a₄ jeweils 100 Gew.-% beträgt
und wobei die Gewichtsanteile der Komponenten

1

a_2 und a_3 nicht beide gleichzeitig Null sind, ein aminogruppen- und ggf. carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat hergestellt worden ist und

5

B) ggf. das in der Stufe (A) erhaltene Acrylatcopolymerisat mit Carbonsäureanhydriden umgesetzt worden ist, wobei die Menge an eingesetzten Carbonsäureanhydriden so gewählt wurde, daß das entstehende Copolymerisat die gewünschte Säurezahl aufweist.

10

2. Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es hergestellt worden ist, indem in der Stufe A ein aminogruppen- und carboxylgruppen- und ggf. hydroxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat aus

15

20 a_1) 5 bis 15 Gew.-% Vinylimidazol und/oder Dimethylaminopropylmethacrylamid,

a_2) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger Monomerer,

25

a_3) 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer carboxylgruppenhaltiger Monomerer und

30

a_4) 40 bis 60 Gew.-% mindestens eines weiteren ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Monomers,

35

hergestellt worden ist, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten a_1 bis a_4 jeweils 100 Gew.-% beträgt und dieses in der Stufe (A)

1
erhaltene Acrylatcopolymerisat ggf. mit Carbon-
säureanhydriden umgesetzt worden ist, wobei die
Menge an eingesetzten Carbonsäureanhydriden so
5 gewählt wurde, daß das entstehende Copolymerisat
die gewünschte Säurezahl aufweist.

3. Acrylatcopolymerisat nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß es hergestellt worden ist,
10 indem

A) aus

15 a₁) 5 bis 15 Gew.-% Vinylimidazol und/oder Di-
methylaminopropylmethacrylamid,

a₂) 20 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer hy-
droxylgruppenhaltiger Monomerer,

20 a₃) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer
carboxylgruppenhaltiger Monomerer und

a₄) 40 bis 60 Gew.-% mindestens eines weiteren
ethylenisch ungesättigten, copolymerisier-
baren Monomers,
25

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Kompo-
nenten a₁ bis a₄ jeweils 100 Gew.-% beträgt,
ein amino-, hydroxyl- und ggf. carboxylgrup-
penhaltiges Acrylatcopolymerisat hergestellt
30 worden ist und

B) das in Stufe (A) erhaltene Acrylatcopolymeri-
sat mit Carbonsäureanhydriden umgesetzt worden
ist, wobei die Menge an eingesetzten Carbon-
35

- 1 säureanhydriden so gewählt wurde, daß das entstehende Copolymerisat die gewünschte Säurezahl aufweist.
- 5
4. Acrylatcopolymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatcopolymerisat eine Säurezahl von 20 bis 150 mg KOH/g und eine Aminzahl von 5 bis 60 mg KOH/g aufweist.
- 10
5. Acrylatcopolymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatcopolymerisat eine Säurezahl von 30 bis 90 mg KOH/g und eine Aminzahl von 10 bis 40 mg KOH/g aufweist.
- 15
6. Acrylatcopolymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Stufe A erhaltene Acrylatcopolymerisat bei Temperaturen von $\leq 60^{\circ}\text{C}$ mit Hexahydrophthalsäureanhydrid und/oder Derivaten des Hexahydrophthalsäureanhydrids umgesetzt worden ist.
- 20
7. Acrylatcopolymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationsinitiator Azobisisovaleronitril eingesetzt worden ist.
- 25
8. Verfahren zur Herstellung des Carboxylgruppen und Aminogruppen enthaltenden Acrylatcopolymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zu seiner Herstellung die Monomeren in einem organischen Lösemittel bei Temperaturen von 80 bis 150°C unter Verwendung von Azoinitiatoren copolymerisiert werden und das erhaltene Copolymerisat ggf. in einer weiteren Stufe mit
- 30
- 35

- 1 Carbonsäureanhydriden umgesetzt wird.
9. Beschichtungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß
5 es als Bindemittel das Carboxylgruppen und Aminogruppen enthaltende Acrylatcopolymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.
10. Beschichtungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Härter Epoxidverbindungen mit mindestens 2 Epoxidgruppen pro Molekül
10 enthält.
11. Beschichtungsmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es als Härter aliphatische und/oder alicyclische Epoxidharze enthält.
15
12. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es einen
20 zusätzlichen externen Vernetzungskatalysator enthält.
13. Verwendung des Carboxylgruppen und Aminogruppen enthaltenden Acrylatcopolymerisates nach einem
25 der Ansprüche 1 bis 7 als Bindemittel in Beschichtungsmitteln für die Autoreparaturlackierung.
14. Verwendung des Carboxylgruppen und Aminogruppen enthaltenden Acrylatcopolymerisates nach einem
30 der Ansprüche 1 bis 7 als Bindemittel in Klarlacken oder pigmentierten Decklacken.
15. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem
35 der Ansprüche 9 bis 12 als Klarlack über einem Wasserbasislack.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP92/02259

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>Int.Cl.:⁵ C08F220/12; C08F246/00; C08F220/60; C09D157/06</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>Int.Cl.:⁵ C08F</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>FR,A,2 241 600 (HENKEL) 21 March 1975 see page 2, line 15 - page 2, line 29; claim 1 -----</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE,A,2 817 369 (L'OREAL) 26 October 1978 see claims 1,14,15 see page 17, line 1 - page 17, line 10 -----</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 93, No. 14, 6 October 1980, Columbus, Ohio, US; abstract No. 133093, "ACRYLATE-BASED COPOLYMERS" page 21 ; column 1 ; see abstract & AU,A,357 762 (ASTRA CHEMICAL PRODUCTS) -----</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	FR,A,2 241 600 (HENKEL) 21 March 1975 see page 2, line 15 - page 2, line 29; claim 1 -----	1	A	DE,A,2 817 369 (L'OREAL) 26 October 1978 see claims 1,14,15 see page 17, line 1 - page 17, line 10 -----	1	A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 93, No. 14, 6 October 1980, Columbus, Ohio, US; abstract No. 133093, "ACRYLATE-BASED COPOLYMERS" page 21 ; column 1 ; see abstract & AU,A,357 762 (ASTRA CHEMICAL PRODUCTS) -----	1
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	FR,A,2 241 600 (HENKEL) 21 March 1975 see page 2, line 15 - page 2, line 29; claim 1 -----	1												
A	DE,A,2 817 369 (L'OREAL) 26 October 1978 see claims 1,14,15 see page 17, line 1 - page 17, line 10 -----	1												
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 93, No. 14, 6 October 1980, Columbus, Ohio, US; abstract No. 133093, "ACRYLATE-BASED COPOLYMERS" page 21 ; column 1 ; see abstract & AU,A,357 762 (ASTRA CHEMICAL PRODUCTS) -----	1												
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <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>"&" document member of the same patent family</p>														
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>22 January 1993 (22.01.93)</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>04 February 1993 (04.02.93)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.</p>		<p>Authorized officer Telephone No.</p>												

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9202259
SA 65288

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 22/01/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2241600	21-03-75	DE-A- 2342619	17-04-75
		GB-A- 1463516	02-02-77
		NL-A- 7410122	25-02-75
DE-A-2817369	26-10-78	FR-A- 2388003	17-11-78
		FR-A- 2419947	12-10-79
		BE-A- 866174	20-10-78
		CA-A- 1116348	12-01-82
		CH-A- 630648	30-06-82
		GB-A- 1596875	03-09-81
		JP-A- 53132091	17-11-78
		NL-A- 7804234	24-10-78
		US-A- 4324780	13-04-82
		US-A- 4237253	02-12-80

EPD FORM P0679

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02259

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08F220/12;	C08F246/00;	C08F220/60; C09D157/06
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	FR,A,2 241 600 (HENKEL) 21. März 1975 siehe Seite 2, Zeile 15 - Seite 2, Zeile 29; Anspruch 1	1
A	DE,A,2 817 369 (L'OREAL) 26. Oktober 1978 siehe Ansprüche 1,14,15 siehe Seite 17, Zeile 1 - Seite 17, Zeile 10	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 14, 6. Oktober 1980, Columbus, Ohio, US; abstract no. 133093, 'ACRYLATE-BASED COPOLYMERS' Seite 21 ;Spalte 1 ; siehe Zusammenfassung & AU,A,357 762 (ASTRA CHEMICAL PRODUCTS)	1
<p>^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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 nahelegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
22. JANUAR 1993	- 4. 02. 93	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	CAUWENBERG C. L.	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9202259
 SA 65288

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22/01/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2241600	21-03-75	DE-A- 2342619	17-04-75
		GB-A- 1463516	02-02-77
		NL-A- 7410122	25-02-75
DE-A-2817369	26-10-78	FR-A- 2388003	17-11-78
		FR-A- 2419947	12-10-79
		BE-A- 866174	20-10-78
		CA-A- 1116348	12-01-82
		CH-A- 630648	30-06-82
		GB-A- 1596875	03-09-81
		JP-A- 53132091	17-11-78
		NL-A- 7804234	24-10-78
		US-A- 4324780	13-04-82
		US-A- 4237253	02-12-80

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82