



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 607 T2 2005.07.21**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 960 918 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 607.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 103 674.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.12.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.07.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09D 133/12**

**C08K 3/22, C09D 127/16**

(30) Unionspriorität:

**35256                      05.03.1998                      US**

(73) Patentinhaber:

**Solvay Solexis, Inc., Wilmington, Del., US**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Weisse & Wolgast, 10623 Berlin**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**Lin, Shiow-Ching, Lawrenceville, New Jersey  
08648, US; Kamsler, Craig, North Brunswick, New  
Jersey 08902, US; Argasinski, Karol, Sicklerville,  
New Jersey 08081, US**

(54) Bezeichnung: **Witterungsbeständige Beschichtungszusammensetzungen aus Polyvinylidenfluorid, die Polymethylmethacrylat enthalten**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung, die Polyvinylidenfluorid („PVDF“) und Polymethylmethacrylat („PMMA“) enthaltende PMMA, das ein Molekulargewicht im Bereich von 25000 Gramm pro Mol bis 200 000 Gramm pro Mol hat. Die Erfindung schafft eine Mischung mit überlegenen physikalischen Eigenschaften, einschließlich Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln und Glanzhaltung. Soweit die derzeitigen Erfinder Kenntnis haben, wurde eine Molekulargewichtsbereich von PMMA in einer PVDF/PMMA-Mischung, der in verstärkten und exzellenten physikalischen Eigenschaften umfasst, einschließlich der Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln und Glanzhaltung nicht identifiziert.

**[0002]** PVDF war ein sehr wichtiges Rohmaterial für Architektur-Beschichtungen, die weitestgehend auf seiner Transparenz bezüglich ultravioletten Licht basiert. PVDF schafft langfristigen Schutz für metallische Oberflächen gegen äußere Einflüsse, viel besser als die übrigen bekannten Beschichtungsmaterialien. Um die Leistungsfähigkeit von PVDF-Beschichtungen auszugleichen wird normalerweise ein sekundärer Harz benötigt, um gute Haftung auf einem Substrat zu erreichen, um das Schrumpfen von PVDF aufgrund von überschüssiger Kristallisation zu reduzieren, um die Verteilbarkeit eines Pigments in einer Farbe zu erhöhen und um gute optische Eigenschaften zu erreichen. Die Auswahl des sekundären Harzes basiert weitestgehend auf der Kompatibilität des Harzes mit PVDF. Glücklicherweise hat PVDF eine gute Kompatibilität mit ein paar gut verfügbaren, industriellen Polymeren, wie etwa Acrylharze und Polyvinylacetate.

**[0003]** Eine der wichtigsten Eigenschaften von PVDF-Beschichtungen ist die ausgezeichnete wetterfestigkeit. Ein kommerzieller Harz, bekannt unter Acryloid B-44, ein Copolymer aus Methylmethacrylat und Ethylacrylat wird allgemein in PVDF-Beschichtungs-Rezepturen verwendet, weil der Harz eine ausgezeichnete Haftung und mechanisches Verhalten nach dem Mischen mit PVDF schafft. Eine Mischung aus PVDF und Acryloid B-44 wurde zu Vergleichszwecken ausgewählt und einen Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung zu demonstrieren. PMMA ist das am meisten kompatible Polymer für PVDF unter den Acryl-Harzen, welches den PVDF/PMMA-Mischungen beigefügt werden kann, die die größte unterste kritische Lösungstemperatur unter den PVDF/PMMA-Harzmischungen haben. Die unterste kritische Lösungstemperatur von PVDF/PMMA ist oberhalb des Schmelzpunktes von PVDF. PMMA wurde also als bester Ausgleich für die physikalischen Eigenschaften für die PVDF/PMMA-Mischung befunden.

**[0004]** Das Mischen von Polymeren war eine wichtige industrielle Herangehensweise an die Entwicklung von Polymer-Beschichtungsmaterialien. PVDF wurde für kompatibel mit einigen wenigen industriellen Polymeren gehalten, einschließlich Polymere von Alkylmethacrylat und Alkylacrylat mit einem Kohlenstoff-Gehalt der Alkylgruppen von weniger als 3. Die Polymere, die mit PVDF kompatibel sind, haben die gemeinsame Eigenschaft von hohen Konzentrationen an C=O-Gruppen, insbesondere an den Seitenketten des Kohlenstoffpolymers. Es ist aus dem Stand der Technik bekannt, daß PVDF mit PMMA kompatibel ist. Siehe, zum Beispiel, US Patent 4 770 939. PVDF ist auch bekannt als kompatibel mit einer Mischung aus PMMA und Polyethylmethacrylat. Siehe US Patent 3 454 518. Extrudierte Gußform-Produkte aus einem PVDF und PMMA-thermoplastischen Harz sind ebenfalls im Stand der Technik offenbart. Siehe US-Patente Nr. 4 317 860, 4 415 519 und 4 444 826.

**[0005]** Entsprechend einem Aspekt der vorliegenden Erfindung haben die Erfinder gefunden, daß eine Harzmischung, die ein Verhältnis an PVDF zum sekundären Harz von etwa 70 zu 30 bezogen auf das Gewicht enthalten, den besten Ausgleich für die Leistungsfähigkeit der Beschichtung schafft. Traditionell war ein Acrylharz die Wahl als sekundärer Harz, aufgrund seines guten photo-oxidativen Widerstands. PMMA und PMMA-Polymere werden oft in unterschiedlichen PVDF-Farben-Rezepturen verwendet. Die technische Information jedoch, die in der Literatur gefunden wird, ist gewöhnlich basiert auf PMMA-Mischungen mit PVDF, ohne Rücksicht darauf, ob die Struktur oder das Gewicht des PMMA die Leistungsfähigkeits-Eigenschaften der PVDF/PMMA-Mischung beeinflusst. Die vorliegende Erfindung verwendet Material, welches PMMA mit unterschiedlichen Molekulargewichten enthält, für die Charakterisierungen von PVDF-Farbe, die überraschenderweise die physikalischen Eigenschaften der Farbbeschichtung beeinflusst, einschließlich der Lösungsmittel-Widerstandsfähigkeit und Glanzhaltung.

**[0006]** Basierend auf dem Film-bildenden Mechanismus von PVDF-Beschichtungen wird es vorweggenommen, daß die Haupt-Partikelgröße von PVDF und dem Molekulargewicht des sekundären Polymer die Leistungsfähigkeit der fertigen Beschichtung wesentlich beeinflussen kann. Da PVDF-Partikel einer Plastifizierung und dem Mischen mit jeweils dem Lösungsmittel und PMMA unterliegt, ist die Ausbildung der physikalischen Eigenschaften während der Bildung des Films ein kinetischer Prozess. Anfänglich quillt das Lösungsmittel und löst PVDF-Partikel und irgendwann wird das gelöste PVDF mit PMMA gemischt. Es wurde gefunden, daß die

Einheitlichkeit der Mischung vom Molekulargewicht des PMMA abhängt.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung betrifft Effekte auf die Leistungsfähigkeit von PVDF/PMMA-Mischungen bei Änderungen des Molekulargewichts von PMMA. Eine typische Zusammensetzung von 70 zu 30 PVDF zum Acrylharz wird verwendet um diese Erfindung zu demonstrieren. Die Eigenschaften der Farbbeschichtung wird in der Studie ausgewertet, die implementiert wurde um die Vorteile der Erfindung zu zeigen, einschließlich Flexibilität-Härte, Lösungsmittel-Widerstandsfähigkeit und Glanz-Widerstandsfähigkeit. Die Farbbeschichtungen wurden weiterhin mit einem QUV-Bewitterungsapparat auf ihre Wetterbeständigkeit untersucht.

**[0008]** Es ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Material zu entwickeln, das PVDF und PMMA enthält mit der Verwendung von PMMA innerhalb eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs, der ein Material zur Farbbeschichtung mit überlegenen physikalischen Eigenschaften schafft, einschließlich ausgezeichneter Widerstandsfähigkeit bezüglich Lösungsmitteln und Glanzhaltung. Es war bisher unbekannt, daß eine Mischung aus PVDF und PMMA, welche PMMA innerhalb eines bestimmten Molekulargewichtsbereich enthält, die physikalischen Eigenschaften von PVDF-Beschichtungen beeinflusst.

**[0009]** In der Zeichnung:

**[0010]** [Fig. 1](#) ist eine Darstellung der inherenten Viskosität als Funktion des Molekulargewichts von PMMA; und

**[0011]** [Fig. 2](#) ist eine Darstellung der prozentualen Glanzhaltung als Funktion der Alterungsdauer für vier unterschiedliche Proben an PVDF/PMMA-Mischungen, die PMMA in verschiedenen Molekulargewichten und Shepards Blau Nr.3 -Pigmenten enthalten.

**[0012]** In der nachfolgenden Beschreibung wird die Erfindung als bevorzugtes Ausführungsbeispiel beschrieben, die Beschreibung soll aber nicht den Umfang der Erfindung beschränken, der in den beigefügten Ansprüchen angegeben ist.

**[0013]** PVDF, welches verwendet wird um Gesichtspunkte der Erfindung zu demonstrieren, ist ein Homopolymer von Vinylidenfluorid. PVDF-Anwendungen umfassen gewöhnlich die Zugabe eines sekundären Polymeres um die Leistungsfähigkeit des PVDF-Beschichtungsmaterials zu verstärken. PVDF ist kompatibel mit einem großen Bereich an Polymeren, wie Polymethacrylate, Polyacrylate und Polyvinylacetate, welche C=O-Gruppen in dem Esther enthalten, Amide oder Ketonformen.

**[0014]** PMMA ist das am meisten verwendete sekundäre Polymer für PVDF-Anwendungen. PMMA hat eine ausgezeichnete Kompatibilität mit PVDF und schafft eine gute Hitzebeständigkeit, mechanische Eigenschaften, Wetterfestigkeit und optische Klarheit. Das PMMA, welches verwendet wird um Aspekte dieser Erfindung zu demonstrieren, ist ein Homopolymer von Methylmethacrylat.

**[0015]** Entsprechend einem Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß PVDF-Beschichtungen mit etwa 30 Prozent Acrylgehalt in Harz-Zusammensetzungen eine optimale Wirksamkeit schaffen. Die vorliegende Erfindung wird anhand der Verwendung einer PVDF/PMMA-Mischung mit 70 Prozent PVDF und 30 Prozent PMMA veranschaulicht, wobei das PMMA so ausgewählt wurde, daß es unterschiedliche Molekulargewichte hatte. Tests der vorliegenden Erfindung zeigen den Effekt, den das Molekulargewicht von PMMA auf die Leistungsfähigkeit von PVDF-Farbbeschichtungen hat, insbesondere bezüglich der Lösungsmittel-Widerstandsfähigkeit und Glanzhaltung.

**[0016]** Entsprechend wurden PVDF und PMMA-Mischungen mit einem geringen Molekulargewicht von etwa 15 000 Gramm/Mol, einem mittleren Molekulargewicht von etwa 120 000 Gramm/Mol und einem sehr hohen Molekulargewicht von etwa 1000 0000 Gramm/Mol hergestellt und bezüglich der Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln, Stift-Härte, Glanzhaltung, Rückschlagfestigkeit, Haftung und beschleunigter Bewitterung getestet. Eine Mischung, die PVDF und Acryloid B-44-Harzkompositionen enthalten wurden ebenfalls zu Vergleichszwecken hergestellt.

**[0017]** PMMA, welches von den Lieferanten erhalten wurde, war gekennzeichnet durch eine inhärente Viskosität in N-Methylpyrrolidon bei 30,5°C um den Effekt des Molekulargewichts von PMMA auf die Leistungsfähigkeit einer PVDF-Beschichtung sicherzustellen. Die inhärente Viskosität ist definiert durch die folgende Gleichung:  $\eta_{inh} = \ln(t/t_0)/C$  wobei C die Konzentration von PMMA in Gramm pro Mol ist, t und  $T_0$  die Fließzeiten jeweils der Lösung und des Lösungsmittels in einem Kapillar-Viskosimeter sind. Die Beziehung zwischen der in-

hären Viskosität von PMMA und dem Molekulargewicht wurde experimentell bestimmt, wie in [Fig. 1](#) dargestellt und kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:  $\log \eta_{inh} = \log K + a(\log MW)$  wobei K und a jeweils gleich 0,022 und 0,57 sind. Basierend auf diesem experimentellen Ergebnis wurde das Molekulargewicht des PMMA, welches vom Lieferanten bereitgestellt wurde, in der hier beschriebenen Studie verwendet um Aspekte der Erfindung zu demonstrieren.

#### Beispiel 1 (Vergleich)

**[0018]** Eine PMMA-Lösung mit geringem Molekulargewicht von 15 000 Gramm pro Mol wurden in einem Pigment gemischt, wodurch eine einheitliche Dispersion entstand und anschließend mit einer Sandmühle homogenisiert. Für die Zwecke dieses Experiments wurden zwei unterschiedliche Pigmente verwendet, Titanium Dioxid und Shepards-Blau Nr. 3. Die PMMA-Pigment-Dispersionen wurden dann einer Menge PVDF zugefügt, die angemessen ist um eine Mischung zu bilden, die – ausgedrückt in Gewicht – 70 Teile PVDF zu 30 Teilen PMMA enthält. Die Mischung wurde dann für 15 Minuten weiter durch einen Hochgeschwindigkeits-Disperser und anschließend durch einen Glasperlen-Schüttler für 15 Stunden homogenisiert, damit sich die endgültige Farbbeschichtungs-Zusammensetzung entwickelt. Die Zusammensetzung der Farbbeschichtungen mit PMMA mit einem Molekulargewicht von 15 000 Gramm pro Mol, die für diese Studie zubereitet wurden, sind in Tabelle 1 dargestellt (Siehe Experimente Nummer 2 und 6).

**[0019]** Die Farbbeschichtungen wurden auf Aluminium-Substrate aufgetragen und zu einer Peak-Metaltemperatur von 465°F in einer Minute gebacken. Die trockene Farbbeschichtung auf dem Substrat wurde bezüglich der Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln, Stift-Härte, Glanz, Rückschlagfestigkeit und Haftung getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt (Siehe Experimente Nummer 2 und 6).

**[0020]** Die Farbbeschichtungen, die mit PMMA mit einem geringen Molekulargewicht von 15 000 Gramm pro Mol hergestellt wurden, wurden einem beschleunigten QUV Bewitterungstest ausgesetzt, bei welchem UVB-313-Leuchten verwendet wurden und ein Standard-Testverfahren ASTM D 4329-84 angewendet wurde. Die Beschichtung wurde in Intervallen 8 Stunden lang UV-Licht bei 70°C und 4 Stunden einer Kondensation bei 50°C ausgesetzt. Das Testintervall, das verwendet wurde um diesen Gesichtspunkt der Erfindung zu zeigen, war 500 Stunden über eine Gesamt-Testdauer von 5 000 Stunden. Die Testergebnisse der Bewitterung, dargestellt in Prozent Glanzhaltung für die Farbbeschichtung, die mit PMMA mit einem Molekulargewicht von 15 000 Gramm pro Mol und Shepards Blau Nr. 3 hergestellt wurde, sind in [Fig. 2](#) beschrieben. Ähnliche Ergebnisse wurden durch beschleunigte QUV-Bewitterungstests an Farbbeschichtungen erhalten, die Titandioxid enthalten.

#### Beispiel 2

**[0021]** Farbbeschichtungen, die aus PMMA mit einem mittleren Molekulargewicht von 120 000 Gramm pro Mol hergestellt wurden, wurden unter Verwendung des anhand von Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens zubereitet. Die Zusammensetzungen der Farbbeschichtungen, die durch Verwendung von PMMA mit einem Molekulargewicht von 120 000 Gramm pro Mol für diese Studie hergestellt wurden, sind in Tabelle 1 dargestellt (Siehe Experimente Nr. 3 und 7).

**[0022]** Die Farbbeschichtungen wurden auf ein Aluminium-Substrat aufgetragen und wie bei dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren gebacken. Die trockene Beschichtung wurde nach den Kriterien, die in Beispiel 1 aufgeführt sind, getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt (Siehe Experimente Nummer 3 und 7).

**[0023]** Die Farbbeschichtungen, die mit PMMA mit einem mittleren Molekulargewicht von 120 000 Gramm pro Mol hergestellt wurden, wurden einem beschleunigten QUV Bewitterungstest ausgesetzt, bei welchem die anhand von Beispiel 1 beschriebenen Ausstattungen und Verfahren verwendet wurden. Die Beschichtung wurde den gleichen Bedingungen für UV-Licht und Kondensation über die gleichen Zeiträume, Testintervalle und Gesamt-Testzeit ausgesetzt wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Testergebnisse der Bewitterung, dargestellt in Prozent Glanzhaltung für die Farbbeschichtung, die mit PMMA mit einem Molekulargewicht von 120 000 Gramm pro Mol und Shepards Blau Nr. 3 hergestellt wurde, sind in [Fig. 2](#) beschrieben. Ähnliche Ergebnisse wurden durch QUV-Bewitterungstests an Farbbeschichtungen erhalten, die Titandioxid enthalten.

#### Beispiel 3 (Vergleich)

**[0024]** Farbbeschichtungen, die mit PMMA mit einem sehr hohen Molekulargewicht von 1 000 000 Gramm

pro Mol hergestellt wurden, wurden unter Verwendung des anhand von Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens zubereitet. Die Zusammensetzungen der Farbbeschichtungen, die durch Verwendung von PMMA mit einem Molekulargewicht von 1000 000 Gramm pro Mol für diese Studie hergestellt wurden, sind in Tabelle 1 dargestellt (Siehe Experimente Nr. 4 und 8).

**[0025]** Die Farbbeschichtungen wurden auf ein Aluminium-Substrat aufgetragen und wie bei dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren gebacken. Die trockene Beschichtung wurde nach den Kriterien, die in Beispiel 1 aufgeführt sind, getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt (Siehe Experimente Nummer 4 und 8).

**[0026]** Die Farbbeschichtungen, die mit PMMA mit einem Molekulargewicht von 1 000 000 Gramm pro Mol hergestellt wurden, wurden einem beschleunigten QUV Bewitterungstest ausgesetzt, bei welchem die anhand von Beispiel 1 beschriebenen Ausstattungen und Verfahren verwendet wurden. Die Beschichtung wurde den gleichen Bedingungen für UV-Licht und Kondensation über die gleichen Zeiträume, Testintervalle und Gesamt-Testzeit ausgesetzt wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Testergebnisse der Bewitterung, dargestellt in Prozent Glanzhaltung für die Farbbeschichtung, die mit PMMA mit einem Molekulargewicht von 1 000 000 Gramm pro Mol und Shepards Blau Nr. 3 hergestellt wurde, sind in [Fig. 2](#) beschrieben. Ähnliche Ergebnisse wurden durch QUV-Bewitterungstests an Farbbeschichtungen erhalten, die Titandioxid enthalten.

#### Beispiel 4 (Vergleich)

**[0027]** Farbbeschichtungen, die aus Acryloid B-44 Acrylharz hergestellt wurden, wurden zu Vergleichszwecken unter Verwendung des anhand von Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens zubereitet. Die Zusammensetzung der Farbbeschichtungen, die durch Verwendung von Acryloid B-44 für diese Studie hergestellt wurden, sind in Tabelle 1 dargestellt (Siehe Experimente Nr. 1 und 4).

**[0028]** Die Farbbeschichtungen wurden auf ein Aluminium-Substrat aufgetragen und wie bei dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren gebacken. Die trockene Beschichtung wurde nach den Kriterien, die in Beispiel 1 aufgeführt sind, getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt (Siehe Experimente Nummer 1 und 4).

**[0029]** Die Farbbeschichtungen, die mit Acryloid B-44 hergestellt wurden, wurden einem beschleunigten QUV Bewitterungstest ausgesetzt, bei welchem die anhand von Beispiel 1 beschriebenen Ausstattungen und Verfahren verwendet wurden. Die Beschichtung wurde den gleichen Bedingungen für UV-Licht und Kondensation über die gleichen Zeiträume, Testintervalle und Gesamt-Testzeit ausgesetzt wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Testergebnisse der Bewitterung, dargestellt in Prozent Glanzhaltung für die Farbbeschichtung, die mit Acryloid B-44 Harz und Shepards Blau Nr. 3 hergestellt wurde, sind in [Fig. 2](#) beschrieben. Ähnliche Ergebnisse wurden durch QUV-Bewitterungstests an Farbbeschichtungen erhalten, die Titandioxid enthalten.

Tabelle 1 Zusammensetzungen von PVDF-Farben, die in dieser Studie verwendet wurden

Experiment Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8
<u>PVDF. phr</u>	100	100	100	100	100	100	100	100
<u>Filmbildende Harze. phr</u>								
Acryloid B44 Acryl	42,85				42,85			
15 000 MGew PMMA		42,85				42,85		
120 000 MGew PMMA			42,85				42,85	
1 000 000 MGew PMMA				42,85				42,85
<u>Lösungsmittel</u>								
Isophoron	180	180	180	180	105	105	105	120
Methylethylketone	99,96	99,96	99,96	171,40	99,96	99,96	99,96	171,40
<u>Pigment. phr</u>								
TiO <sub>2</sub>	78,60	78,60	78,60	78,60				
Shepard Blau Nr.3					42,85	42,85	42,85	42,85
<u>Feststoffgehalt Gew.-%</u>	44,17	44,17	44,17	38,66	36,57	36,57	36,57	29,94
<u>Pigment/Binder</u>	0,55	0,55	0,55	0,55	0,30	0,30	0,30	0,30

Tabelle 2 Effekt des Molekulargewichts von PMMA auf die Leistungsfähigkeit von PVDF Beschichtungen

Experiment Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8
MEK Doppelabrieb	110	30	200	20	145	42	166	30
Stift-Härte	H	H	H	H	H	H	H	H
Haftung	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
OT Flexibilität	NTO	NTO	NTO	NTO	NTO	NTO	NTO	NTO
Rückschlagfestigkeit Nr. 80	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80
Glanz-60 Grad.	64,00	62,80	56,50	34,00	62,80	55,80	39,40	14,80
DFT/Mils	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85

NTO - Kein Klebeband ab. DFT Dicke des Trockenfilms

### Diskussion der Ergebnisse

**[0030]** Tabelle 2 zeigt den Effekt des Molekulargewichts von PMMA auf die Leistungsfähigkeit von typischen PVDF-Beschichtungen. Der Glanz der Beschichtung sinkt mit steigendem Molekulargewicht, was vermutlich das Ergebnis des verringerten Grads an homogener Mischung und des reduzierten Fließverhaltens der Harzmischung ist. Die Lösungsmittelbeständigkeit, gemessen durch Methylethylketon („MEK“) Doppelabriebe ist jedoch schlechter für Mischungen mit sowohl geringem als auch hohem Molekulargewicht an PMMA im Vergleich zu Mischungen, die PMMA mit mittlerem Molekulargewicht enthalten. Die Ergebnisse offenbaren, daß Farbbeschichtungen, die PMMA mit einem mittleren Molekulargewicht von 120 000 Gramm pro Mol ausgezeichnete Lösungsmittelbeständigkeit gegenüber MEK Doppelabrieben haben. Diese Rezeptur hatte signifikant bessere Ergebnisse als die Farben mit einer Rezeptur mit PMMA mit sehr geringen oder sehr hohen Molekulargewichten.

**[0031]** Die Proben wurden auch bezüglich Stift-Härte, Haftung, OT-Flexibilität, Rückschlagfestigkeit und Trockenfilm-Dicke getestet. Wie in Tabelle 2 dargestellt, beeinflussten die Unterschiede des Molekulargewichts des in den Farbbeschichtungen verwendeten PMMA, die formuliert wurden um die Erfindung darzustellen, diese Eigenschaften nicht dramatisch.

**[0032]** Die Ergebnisse zur Glanzhaltung nach den QUV Bewitterungstests sind in [Fig. 2](#) beschrieben. Der Glanz der Farbbeschichtung, die Acryloid B-44 Harz enthält ist graduell nach der QUV-Behandlung reduziert und schließlich verschwindet der Glanz nach langer Behandlung. Interessanterweise zeigen äquivalente Farbbeschichtungen, die Acryloid B-44 Harz durch PMMA ersetzen eine signifikante Änderung des Glanzschwunds. Der Prozentsatz des Glanzschwunds für die Beschichtungen, die untersucht wurden um die Aspekte der Erfindung zu zeigen, können durch die Unterschiede bei der Photooxidativen Degradation des Acryloid B-44 und PMMA durch die QUV Behandlungsbedingungen erklärt werden. Standard-thermogravimetrische Analysen wurden an den Proben durchgeführt, die zeigen nach 5000 Stunden UV-Behandlung etwa 70 Gewichtsprozent Degradation des Acryloid B-44 in den Farbbeschichtungen, die Acryloid B-44 enthalten. Die Farbbeschichtungen, die PMMA enthalten, zeigten jedoch nur einen geringen Gewichtsanteil an PMMA Degradation nach 5000 Stunden Behandlung und der Gewichtsanteil nahm mit steigendem Molekulargewicht des PMMA in den untersuchten Mischungen ab. Es scheint, daß der wahrscheinlichste signifikante Faktor, der zum Abnehmen der des Glanzes von Farbbeschichtungen aufgrund Bewitterung führt, die Erzeugung von freien Radikalen durch UV-Licht durch Photooxidation von Acryloid B-44 und PMMA in den Mischungen ist.

**[0033]** Die Experimente offenbaren, daß es überraschenderweise einen Molekulargewichts-Bereich für PMMA, das in einer Mischung mit PVDF und PMMA enthalten ist, gibt, der eine optimale Leistungsfähigkeit in dieser Hinsicht schafft. Der Molekulargewichts-Bereich für PMMA der durch die Experimente offenbart wird, liegt zwischen 25 000 Gramm pro Mol und 200 000 Gramm pro Mol. Zuvor war es unbekannt, daß es einen bevorzugten Molekulargewichtsbereich für PMMA in Mischungen aus PVDF und PMMA gibt.

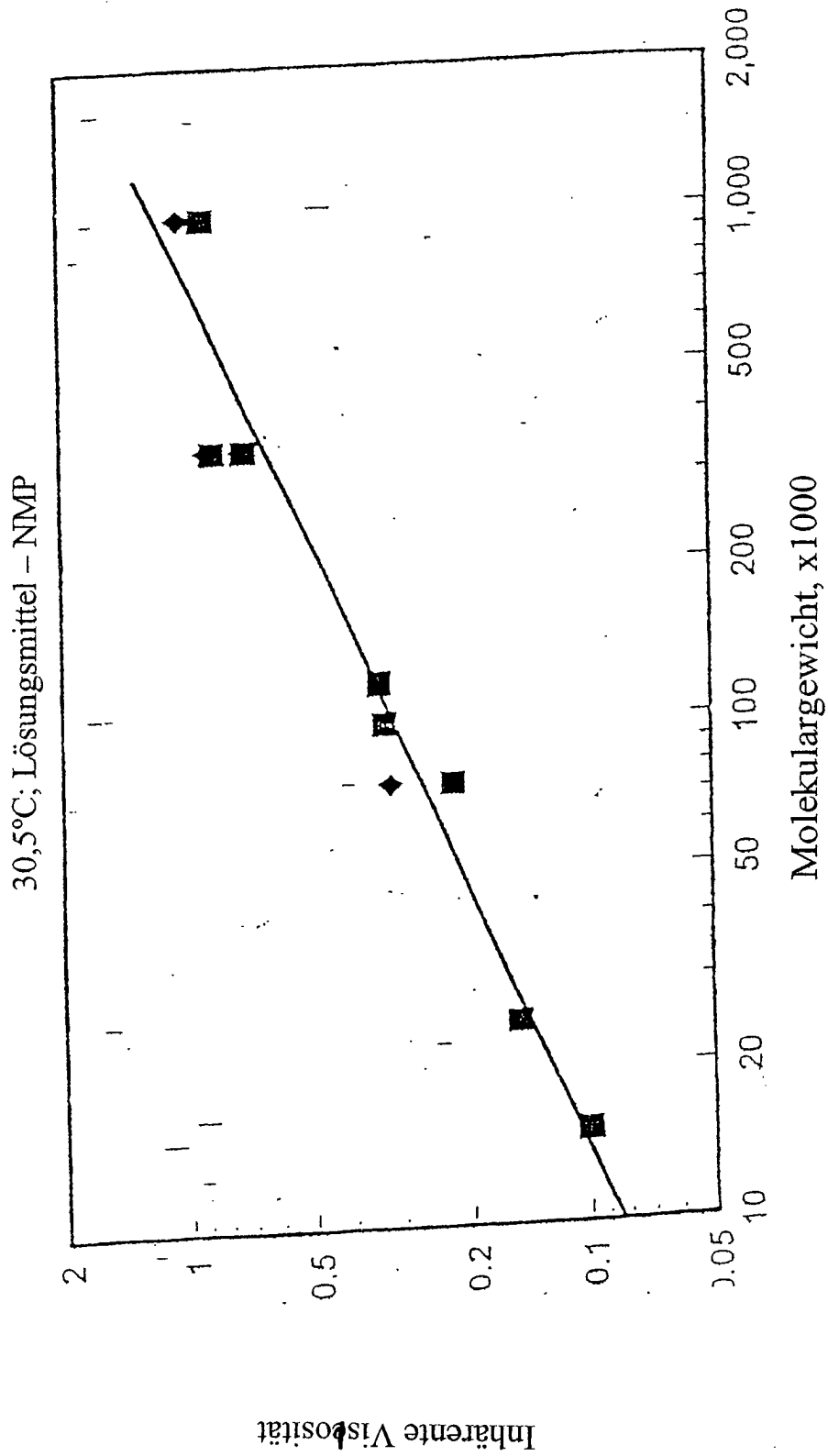
**[0034]** Während die Erfindung unter Bezugnahme auf ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel beschrieben wurde, wird die Reichweite der Erfindung durch die nachfolgenden Ansprüche bestimmt.

**Patentansprüche**

1. Eine Beschichtungszusammensetzung, die verbesserte Eigenschaften zeigt, einschließlich der Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln und Glanzhaltung, enthaltend ein Homopolymer aus Vinylidenfluorid und ein Homopolymer aus Methylmethacrylat, wobei das Polymethylmethacrylat ein Molekulargewicht im Bereich von 25 000 Gramm pro Mol bis 200 000 Gramm pro Mol hat.
2. Die Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei besagtes Polymethylmethacrylat ein Molekulargewicht von etwa 120 000 Gramm pro Mol hat.
3. Die Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, welche weiterhin ein Lösungsmittel enthält.
4. Die Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei besagtes Lösungsmittel Isophoron oder Methylethylketon ist.
5. Die Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, welche weiterhin ein Pigment enthält.
6. Die Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei besagtes Pigment ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Titandioxid und Shepards Blau Nr. 3.
7. Die Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, welche weiterhin ein Bindemittel enthält.
8. Die Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 zur Verwendung als wetterbeständige Beschichtung.
9. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–7 für Beschichtungen.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

# Inhärente Viskosität von PMMA als Funktion des Molekulargewichts



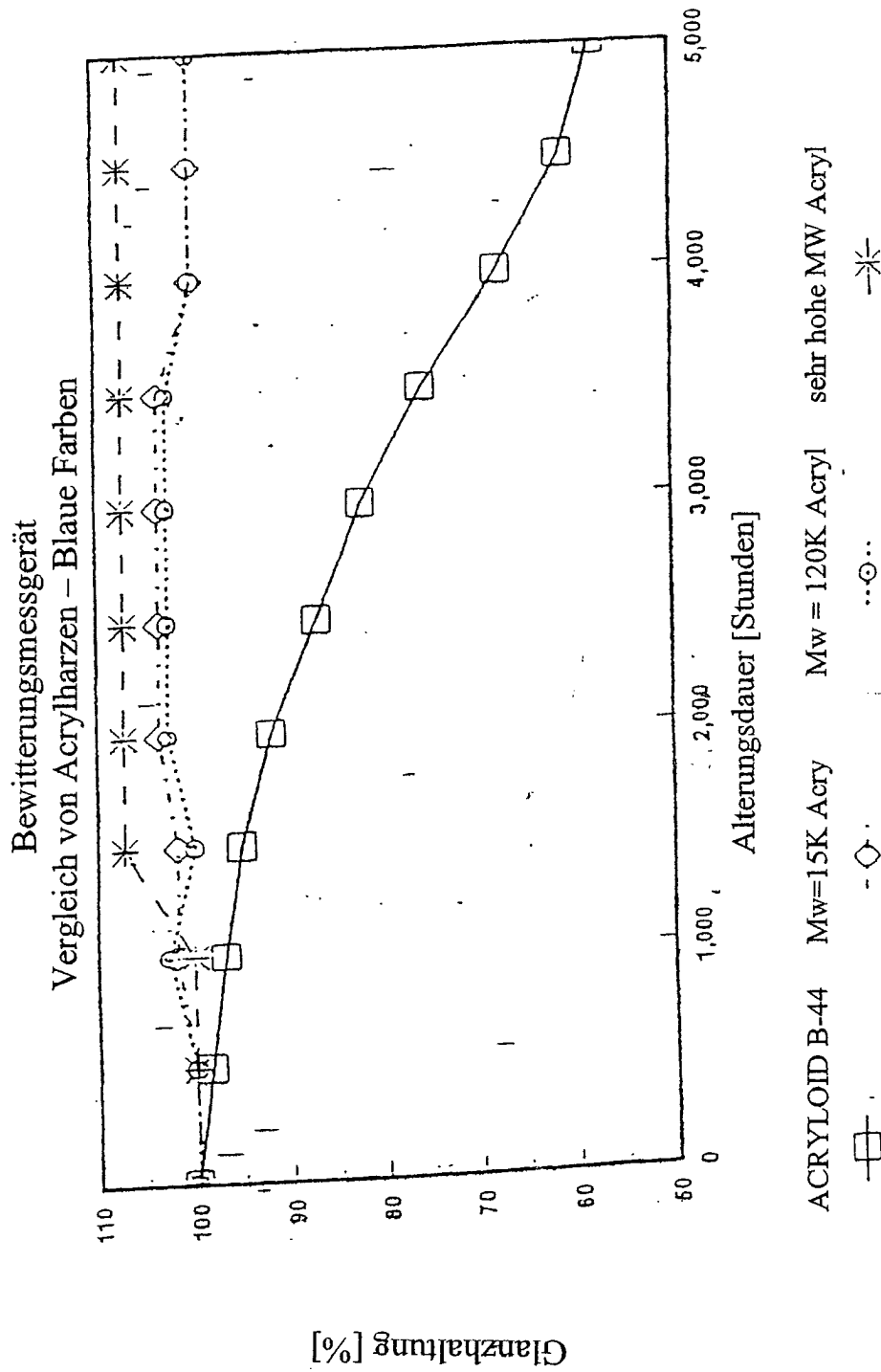
Inhärente Viskosität =  $\ln(t/t_0)/C$ ;  $C = g/100ml$   
 $\log(\text{Inhärente Viskosität}) = \log k + a \log MW$

$k = 0,022$ ;  $a = 0,57$

Figur 1



# Bewitterung von PVDF/PMMA Beschichtungen



Figur 2