(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 10 477 T4** 2007.11.08

(12) Berichtigte Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 996 657 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 10 477.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/14834**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 935 758.7**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/003908**
(86) PCT-Anmeldetag: **16.07.1998**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **28.01.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.05.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.01.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.11.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C08G 63/42*** (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
895292 **16.07.1997** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
AERTS, Armand, B-3461 Bekkevoort, BE;
DEMARRE, Anne, B-9000 Gent, BE;
HUYBRECHTS, Jozef, B-2360 Oud-Turnhout, BE;
PALMER, Todd, G., Wilmington, US

(54) Bezeichnung: **HYDROXYFUNKTIONELLE OLIGOMERE GEEIGNET ALS BESCHICHTUNGSMASSE MIT HOHEM FESTSTOFFGEHALT**

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 berichtigte Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 4 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungszusammensetzungen auf Basis von Polyolen, die mit einem konventionellen Vernetzungsmittel gehärtet sind.

[0002] Aufgrund der Rechtsprechung in Europa und den Vereinigten Staaten steht die Lackindustrie unter Druck, die flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in Beschichtungsansätzen herabzusetzen. Es werden daher Beschichtungszusammensetzungen gesucht, die über gute physikalische Eigenschaften und Aussehen verfügen, die jedoch von sich aus eine geringe Viskosität haben und ein Minimum an Verdünnung mit Lösemitteln erfordern. Die Verwendung verzweigter, Hydroxy-funktioneller Polyester-Derivate, die durch Ringöffnung mit schmaler Molmassenverteilung hergestellt werden und dementsprechend eine geringe Viskosität haben, in Beschichtungen, ist in der GB-P-1 528 802 beschrieben worden. Die Anwendung dieser Polyester-Oligomere in, Autolacken, erfordert das Vorhandensein von acrylischen Polyolen mit hoher Tg, um ein ausreichendes physikalisches Trocknen des aufgetragenen Films zu erreichen. Mit der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungen mit geringer Viskosität und geringem VOC auf der Basis von Polyesterpolyolen mit schmaler Molmassenverteilung möglich, die tertiäre Säureester-Gruppen enthalten, wobei die Beschichtungen über eine ausreichend hohe Tg für gute Trocknungsmerkmale, physikalische Eigenschaften und Aussehen verfügen.

[0003] Die Patent Abstracts of Japan, Bd. 018, Nr. 291 (C-1208), 3. Juni, 1994, offenbart die Reaktionsprodukte von Triglycidylisocyanurat mit Hydroxypivalinsäure. Ebenfalls wird ein Polyepoxy-Derivat offenbart, das durch Reaktion eines Polyisocyanats und Glycidol dargestellt wird. Allerdings gibt es in dieser Fundstelle keine Lehre über ein Reaktionsprodukt einer Polysäure mit einem Monoepoxyester, worin der Monoepoxyester von einer tertiären Säure oder von einem Reaktionsprodukt eines Polyepoxyesters mit einer tertiären Säure deriviert ist.

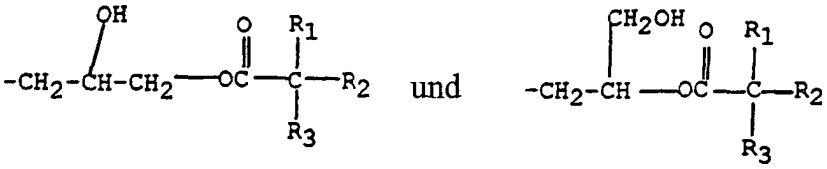
[0004] Die Patent Abstracts of Japan, Bd. 013, Nr. 182 (C-591), 27. April, 1989, bezieht sich auf die Reaktionsprodukte von difunktionellen Epoxy-Derivaten und bevorzugt Epoxyethern von Bisphenol-A oder hydroxylierten Bisphenol-A mit Dimethylolpropansäure. Es gibt keine Lehre in dieser Fundstelle über die Verwendung des Epoxyesters einer tertiären Säure noch gibt es irgendeine Fundstelle im Bezug auf den Polyepoxyester, der von einer Polysäure aus einer Anhydrid-Polyol-Reaktion und Epichlorhydrin deriviert ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft eine warmhärtbare Beschichtungszusammensetzung mit geringem VOC und bevorzugt unterhalb von etwa 450 g/l, aufweisend

(a) 40% bis 90% des Gesamtgewichts eines

(i) Polyesterpolyols mit einer massegemittelten relativen Molekülmasse von 400 bis 4.000 und einer Hydroxylzahl von 100 bis 400, enthaltend mindestens 20 Gew.-% mindestens einer der folgenden tertiären Säureester-Endgruppen:



worin R_1, R_2 und R_3 unabhängig ausgewählt sind aus CH_3 und CH_2OH und worin das Polyesterpolyol erzeugt wird aus einer Polycarbonsäure mit einer Säurezahl von 100 bis 800, wobei die Polycarbonsäure hergestellt wird durch die Reaktion eines Anhydrids oder Säureanhydrids mit einem Polyol, welches Polyesterpolyol umgesetzt ist mit:

(ii) einem Vernetzungsmittel; wobei das Verhältnis von (i) zu (ii) 2:5 bis 49:1 beträgt; sowie

(b) 10% bis 60% des Gesamtgewichts von mindestens einem Vertreter, ausgewählt aus der Gruppe von Lösemitteln, Pigmenten, Streckmitteln und Additiven.

[0006] Geeigneterweise weist das Vernetzungsmittel eine alkylierte Melamin-Formaldehyd-Verbindung und/oder eine geblockte (Poly)isocyanat-Verbindung in einem Einkomponentensystem oder eine Polyisocyanat-Verbindung in einem Zweikomponentensystem auf, oder andere Vernetzungsmittel, wie beispielsweise Silane, Harnstoff-Formaldehyd-Addukte und dergleichen, die mit den in dem Polyesterpolyol vorhandenen funktionellen Gruppen reagieren.

[0007] Allgemein wird die Gesamtheit von polymeren und oligomeren Komponenten einer Beschichtungszusammensetzung als das „Bindemittel" oder als „Bindemittel-Feststoffe" bezeichnet und in einem flüssigen Träger aufgelöst, emulgiert oder auf andere Weise dispergiert. In die Bindemittel-Feststoffe sind im Allgemeinen alle normalerweise festen polymeren Verbindungen der Zusammensetzung einbezogen. Unter den Bindemittel-Feststoffen nicht berücksichtigt sind Katalysatoren, Pigmente und chemische Additive, wie beispielsweise Stabilisiermittel. Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält geeigneterweise etwa 30% bis 90 Gew.-%, typischer 50% bis 85 Gew.-% des Bindemittels und etwa 10% bis 70 Gew.-%, typischer 15% bis 50 Gew.-%, der Zusammensetzung eines organischen Lösemittelträgers, Pigmente, Streckmittel und andere Additive.

[0008] Das Verfahren zum Herstellen des Bindemittels (a) umfasst das Umsetzen von A (i) und A (ii) oder B (i) und B (ii) oder ein Kombinieren einer Mischung davon wie folgt:

(A)

(i) 10% bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10% bis 65 Gew.-% und mehr bevorzugt 30% bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, einer Polycarbonsäure oder einer Mischung von Polycarbonsäuren mit einer massegemittelten relativen Molekülmasse von 100 bis 1.500 und mit einer Säurezahl von 100 bis 800 (mg KOH/g Feststoff) und bevorzugt 250 bis 700, sowie

(ii) 90% bis 20 Gew.-%, bevorzugt 90% bis 35 Gew.-% und mehr bevorzugt 70% bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eines tertiären Säureglycidylesters, bevorzugt Pivalinsäureglycidylester; und/oder

(B)

(i) 20% bis 80 Gew.-%, bevorzugt 50% bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eines Reaktionsprodukts eines Polyglycidylester-Derivats von Polycarbonsäure, wie vorstehend beschrieben wurde, mit Epichlorhydrin mit einer massegemittelten relativen Molekülmasse von etwa 200 bis 2.000 und einer Epoxid-Äquivalentmasse von 100 bis 400 und bevorzugt 140 bis 300; sowie

(ii) 80% bis 20 Gew.-% und bevorzugt 50% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eines tertiären Säurederivats, vorzugsweise Pivalinsäure, Dimethylolpropansäure, Hydroxypivalinsäure oder ein Gemisch davon.

[0009] Das Verfahren zum Herstellen der Zusammensetzung der Erfindung umfasst die Herstellung eines Polyesterpolyols (i) durch Umsetzen von A (i) und A (ii) oder B (i) und B (ii) oder einer Mischung davon wie folgt:

(A)

(i) 10% bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel (a), einer Polycarbonsäure oder einer Mischung von Polycarbonsäuren mit einer massegemittelten relativen Molekülmasse von 100 bis 1.500 und mit einer Säurezahl von 100 bis 800 wobei die Polycarbonsäure hergestellt wird durch Umsetzen eines Anhydrids oder Säureanhydrids mit einem Polyol; und

(ii) 90% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel (a), eines tertiären Säureglycidylesters,

(B)

(i) 20% bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel (a), eines Reaktionsprodukts eines Polyglycidylester-Derivats von Polycarbonsäure mit Epichlorhydrin mit einer massegemittelten relativen Molekülmasse von etwa 200 bis 2.000 und einer Epoxid-Äquivalentmasse von 100 bis 400; und

(ii) 80% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel (a), eines tertiären Säurederivats, ausgewählt aus der Gruppe Pivalinsäure, Dimethylolpropansäure und Hydroxypivalinsäure;

und Umsetzen des Polyesterpolyols (i) mit einem Vernetzungsmittel (ii); wobei das Verhältnis von (i) zu (ii) 2:5 bis 49:1 beträgt; sowie das Vermischen des resultierenden Produktes mit 10% bis 60% des Gesamtgewichts von mindestens einem Vertreter, ausgewählt aus der Gruppe von Lösemitteln, Pigmenten, Streckmitteln und Additiven.

[0010] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist für die Endlackierung der Außenflächen von Automobilen und Lkw's und Teilen davon verwendbar. In Abhängigkeit von dem Vorhandensein von Pigmenten und anderen konventionellen Verbindungen lässt sich die beschriebene Zusammensetzung als ein farbiger Decklack und/oder Klarlack verwenden. In die Erfindung einbezogen ist ebenfalls ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit der vorgenannten Beschichtungszusammensetzung. In die Erfindung ist ferner einbezogen ein Substrat, das daran adhäriert eine erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung aufweist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0011] In der synthetischen Darstellung der Polycarbonsäuren werden typische Mono- und Polysäuren und/oder -anhydride mit Polyolen umgesetzt. Beispiele für geeignete Polysäuren sind: 1,4-Cyclohexandicarbonsäure (CHDA), Hexahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimel-

lithsäure, Adipinsäure, Azelainsäure oder Dodecandicarbonsäure und Mischungen davon. Darüber hinaus können Polycarbonsäure-Verbindungen als das Reaktionsprodukt eines mehrwertigen Alkohols und eines Säureanhydrids erhalten werden. Beispiele für derartige mehrwertige Alkohole sind: Trimethylolpropan (TMP), Ditrimethylolpropan, Monopentaerythrit (MPE), Dipentaerythrit, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, Trimethylpentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol oder 2,2-Butylethylpropandiol sowie Mischungen davon. Beispiele für geeignete Säureanhydride sind: Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPA), Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPA), Phthalsäureanhydrid oder Trimellithsäureanhydrid sowie Mischungen davon.

[0012] Ein bevorzugter Weg zum Herstellen einer Polysäure ist die Ringöffnungs-Polykondensation eines Polyols mit einem Anhydrid und/oder Säureanhydrid. Die Ringöffnungs-Polykondensation des Polyols und des Säureanhydrids wird nach Methoden ausgeführt, die dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt sind. Allgemein kann die Reaktion ausgeführt werden, indem das Polyol und das Anhydrid vereinigt und bis zu einer Temperatur von 100° bis 170°C erhitzt werden und das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur gehalten wird, bis die theoretische Säurezahl erreicht ist. Bevorzugte Zusammensetzungen sind die Addukte von TMP und/oder MPE mit HHPA und/oder MHHPA. Um das in der vorliegenden Erfindung beschriebene Polyesterpolyol zu erhalten, können die beschriebenen Polycarbonsäure-Verbindungen umgesetzt werden mit einem tertiären Säureglycidylester, vorzugsweise mit Pivalinsäureglycidylester. Die Reaktion wird ausgeführt, indem die Reaktanten vereinigt werden und bei 100° bis 170°C erhitzt werden und das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur bis zur vollständigen Umwandlung von Säure- und Epoxy-Gruppen gehalten wird, was mit Hilfe der Säurezahl von Epoxy-Gruppen unter Anwendung von Standard-Titrationsmethoden ermittelt wird. Das Hydroxy-funktionelle Polyester-Oligomer kann auch unter Anwendung einer zweiten Syntheseprozedur erhalten werden, in der die Polyglycidylester-Verbindung mit einem tertiären Säurederivat umgesetzt wird. Die Epoxyester-enthaltende Verbindung kann durch Epoxidierung der vorgenannten Polycarbonsäure-Derivate erhalten werden. Beispiele für Epoxyester-Derivate sind Polyglycidylester der Addukte von TMP und/oder MPE mit HHPA und/oder MHHPA oder Mischungen davon.

[0013] In einer alternativen Reaktionsprozedur können Epoxyester-enthaltende Verbindungen umgesetzt werden mit tertiären Säurekomponenten, um die beschriebenen Hydroxy-funktionellen Polyester-Derivate zu ergeben. Beispiele für tertiäre Säurekomponenten sind Pivalinsäure, Dimethylolpropansäure, Hydroxypivalinsäure.

[0014] Zur Beschleunigung der ringöffnenden Veresterungsreaktionen können Katalysatoren verwendet werden. Gewöhnlich werden eingesetzt: Organozinn-Katalysatoren, wie beispielsweise Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnoxid oder Zinnoctoat; dreifach substituierte Amine, wie beispielsweise Triethylamin, Dimethylbenzylamin, Dimethylethanolamin oder Triethanolamin; tertiäre Amin-Salze, wie beispielsweise Benzyltrimethylammoniumhydroxid oder Tetrabutylammoniumiodid; Phosphonium-enthaltende Katalysatoren, wie beispielsweise Ethyltriphenylphosphoniumiodid oder Ethyltriphenylphosphoniumbromid.

[0015] Der Katalysator ist optional und, sofern verwendet, kann die zugesetzte Menge stark variieren. Sofern eine Verwendung in Frage kommt, liegt die Menge im typischen Fall im Bereich von etwa 0,01% bis 1 Gew.-% bezogen auf die Bindemittel-Feststoffe.

[0016] Die beschriebenen Bindemittelsysteme werden eingesetzt, um Beschichtungen durch Abmischen mit anderen geeigneten Komponenten entsprechend den normalen Methoden des Lackansetzens zu erzeugen. Die Hydroxy-funktionellen Polyester-Oligomere der vorliegenden Erfindung sind als filmbildende, flüssige Lackanteile in der Herstellung von Beschichtungen auf Lösemittelbasis verwendbar.

[0017] In die Beschichtungszusammensetzung können zusätzliche Polymere eingeführt werden, wie beispielsweise Pigment-Dispergiermittel, Fließmittel, Fließverbesserer und dergleichen. Im typischen Fall wird auch ein organisches Lösemittel eingesetzt, vorzugsweise in minimalen Mengen, um den Ansatz und den Auftrag der Beschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zu erleichtern. Es wird ein organisches Lösemittel eingesetzt, das mit den Komponenten der Zusammensetzung kompatibel ist. Die Mengen von Polyesterpolyol, Vernetzungsmittel und Katalysator werden selbstverständlich in Abhängigkeit von zahlreichen Faktoren stark variieren, unter anderem den spezifischen Komponenten der Zusammensetzung und der vorgesehenen Anwendung der Zusammensetzung. Zusätzlich kann die Zusammensetzung eine Vielzahl anderer optionaler Inhaltsstoffe enthalten, einschließlich Pigmente, Perlglanzflocken, Füllstoffe, Weichmacher, Antioxidantien, Tenside und Verlaufmittel.

[0018] Zur Verbesserung der Bewitterungsbeständigkeit eines mit Hilfe der erfindungsgemäßen Beschich-

tungszusammensetzung erzeugten Lackes kann ein Stabilisiermittel gegen ultraviolettes Licht oder eine Kombination von Stabilisiermitteln gegen ultraviolettes Licht in der Menge von etwa 0,1% bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Bindemittels zugesetzt werden. Derartige Stabilisiermittel schließen UV-Absorptionsmittel und spezifisch gehinderte Amin-Lichtstabilisiermittel ein. Bezogen auf das Gewicht des Bindemittels kann auch eine Antioxidans in der Menge von 0,1% bis 5 Gew.-% zugesetzt werden. Typische Stabilisiermittel gegen ultraviolettes Licht schließen Benzophenone, Triazole, Triazine, Benzoate, gehinderte Amine und Mischungen davon ein. In die Zusammensetzungen können auch konventionelle Zubereitungsadditive einbezogen sein, wie beispielsweise Fließmittel, z.B. Resiflow® S (Polybutylacrylat), BYK® 320 und 325 (hochmolekulare Polyacrylate); Verlaufmittel, wie beispielsweise feindisperses Siliciumdioxid, Mikrogele und nichtwässrige Dispersionspolymere, Wasseraufnehmer, wie beispielsweise Trimethylorthoformiat oder Triethylorthoformiat.

[0019] Sofern die erfindungsgemäße Zusammensetzung als ein Klarlack (Decklack) über einen pigmentierten Farblack (Grundlack) zur Anwendung gelangt, um ein Farblack/Klarlack-Decklack zu schaffen, können dem Klarlack geringe Mengen Pigment zugesetzt werden, um eine spezielle Farbe oder ästhetische Effekte zu vermitteln, wie beispielsweise eine Farbabstufung. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann pigmentiert werden und als Farblack, Monolack, Haftvermittler oder Haftgrund verwendet werden. Die Zusammensetzung verfügt über eine hervorragende Haftung an einer Vielzahl von metallischen oder nichtmetallischen Substraten, wie beispielsweise bereits lackierte Substrate, kalt gewalzter Stahl, phosphatierter Stahl und Stahlbeschichtungen mit konventionellen Haftgründen mit Hilfe der Elektrotauchlackierung. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann zum Beschichten von Kunststoffsubstraten verwendet werden, wie beispielsweise Polyester-verstärktes Fiberglas, Reaktionsspritzguss-Urethane und teilkristalline Polyamide.

[0020] Sofern die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung als ein Farblack verwendet wird, schließen typische Pigmente, die der Zusammensetzung zugesetzt werden können, die folgenden ein: Metalloxide, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxide verschiedener Farben, Carbonblack, Füllerpigmente, wie beispielsweise Talkum, Chinaton, Baryte, Carbonate, Silicate und eine große Vielzahl organischer Farbpigmente, wie beispielsweise Chinacridone, Kupferphthalocyanine, Perylene, Azo-Pigmente, Indanthronblau-Substanzen, Carbazole, wie beispielsweise Carbazolviolett, Isoindolinone, Isoindolone, Thioindigorot-Substanzen, Benzimidazolinone oder Metallic-Plättchenpigmente, wie beispielsweise Aluminiumplättchen. Die Pigmente können in die Beschichtungszusammensetzung eingeführt werden, indem zuerst eine Mahlbasis oder Pigmentdispersion mit beliebigen der Polymere erzeugt werden, die in der Beschichtungszusammensetzung zur Anwendung gelangen, oder mit einem anderen kompatiblen Polymer oder Dispergiermittel mit Hilfe konventioneller Methoden, wie beispielsweise Mahlen mit der Sandmühle, Mahlen mit der Kugelmühle, Mahlen in der Reibmühle oder in der Zweiwalzenmühle. Die Mahlbasis wird sodann mit den anderen Bestandteilen vermischt, die in der Beschichtungszusammensetzung verwendet werden, um die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen zu erhalten.

[0021] Die Beschichtungszusammensetzung kann mit Hilfe konventioneller Methoden aufgetragen werden, wie beispielsweise durch Spritzen, elektrostatisches Spritzen, Tauchen, Bürsten oder Fluten. Die bevorzugten Methoden sind Spritzen und elektrostatisches Spritzen. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann mit Umgebungshärtung angewendet werden, speziell bei Reparaturlacken, oder bei erhöhter Temperatur. Bei Neuwagen-Aufträgen (OEM, „original equipment manufacturers") wird die Zusammensetzung typischerweise bei 100° bis 150°C für etwa 15 bis 30 Minuten ausgeheizt, um eine Beschichtung mit einer Dicke von etwa 2,5 bis 75 Mikrometer (0,1 bis 3,0 mil) zu erzeugen. Wenn die Zusammensetzung als ein Klarlack zur Anwendung gelangt wird sie über dem Farblack aufgetragen, der zu einem klebfreien Zustand getrocknet und gehärtet oder für eine kurze Zeit vor dem Auftrag des Klarlacks einer Entspannungstrocknung unterzogen wird. Der Farblack/Klarlack-Decklack wird sodann ausgeheizt, um einen getrockneten und gehärteten Decklack zu schaffen. Es ist üblich, einen Klarlack-Decklack über einem Grundlack durch „Nass-in-Nass"-Auftrag aufzutragen, wobei der Decklack auf dem Grundlack aufgetragen wird, ohne den Grundlack zu härten oder vollständig zu trocknen. Das beschichtete Substrat wird sodann für eine vorbestimmte Zeitdauer erhitzt, um das gleichzeitige Härten der Grund- und Klarlacke zu ermöglichen.

[0022] Bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung kann das Vernetzungsmittel, sofern das Bindemittel in einem Ansatz verwendet wird, der mit einem Vernetzungsmittel gehärtet wird, das N-Methylol- und/oder N-Methylolether-Gruppen enthält, mit dem Bindemittel unter Erzeugung eines stabilen Einkomponenten-Lackansatzes gemischt werden. Beispiele für derartige Härtungsmittel sind Aminoharze, die durch Umsetzen eines Aldehyds, wie beispielsweise Formaldehyd, mit einer Verbindung erhalten werden, die eine Amino-Gruppe enthält, wie beispielsweise Melamin, Harnstoff und Benzoguanamin, und durch vollständige oder Teilveretherung der N-Methylol-Gruppe mit einem Alkohol, wie beispielsweise Methanol, N-Butanol, Isobutanol.

[0023] Zur Erzeugung einer Zusammensetzung, die unter erhöhten Ausheiztemperaturen von etwa 60° bis 180°C für etwa 5 bis 60 Minuten vernetzt, werden bezogen auf das Gewicht des Bindemittels etwa 10% bis 60 Gew.-% und vorzugsweise 10% bis 25 Gew.-% eines alkylierten Melamin-Formaldehyd-Vernetzungsmittels bevorzugt, das 1 bis 4 Kohlenstoffatome an der alkylierten Gruppe aufweist. Diese Vernetzungsmittel sind in der Regel teilalkylierte Melamin-Formaldehyd-Verbindungen und können monomer oder polymer sein und haben, wenn sie polymer sind, einen Polymerisationsgrad von etwa 1 bis 3. Typische Alkohole, die zum Alkylieren dieser Harze verwendet werden, sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isobutanol und dergleichen.

[0024] Beschichtungszusammensetzungen, die ein Melamin-Vernetzungsmittel enthalten, können bezogen auf das Gewicht des Bindemittels etwa 0,1% bis 1,0 Gew.-% eines starken Säurekatalysators oder eines Salzes davon enthalten, um Härtungstemperaturen und -zeit herabzusetzen. Ein bevorzugter Katalysator ist p-Toluolsulfonsäure oder ihr Ammonium-Salz. Andere Katalysatoren, die verwendet werden können, sind Dodecylbenzolsulfonsäure, Phosphorsäure und Amin-Salze oder Ammonium-Salze dieser Säuren. Sofern das Bindemittel in einem Ansatz verwendet wird, der mit einem Polyisocyanat gehärtet wird, wird dem Bindemittelsystem vor dem Auftrag ein Polyisocyanat zugesetzt. Die Gesamtmischung ist in diesem Fall nicht stabil und muss innerhalb einer bestimmten Zeitdauer aufgebraucht werden.

[0025] Im typischen Fall wird in Verbindung mit dem Isocyanat-Vernetzungsmittel oder dem Härtungsmittel ein die Härtung fördernder Katalysator eingesetzt. Bevorzugte Katalysatoren sind organometallische Substanzen, geeigneterweise Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-di-2-ethylhexanoat, Zinkoctoat, Zinknaphthenat, Vanadiumacetylacetonat oder Zirconiumacetylacetonat in einer zum Harten wirksamen Menge. Derartige Katalysatoren sind optional, wobei beispielsweise eine erhöhte Temperatur und/oder Zeit ausreichend sein können, um die Zusammensetzung zu härten.

[0026] Typische Isocyanat-Vernetzungsmittel, die zum Härten der Zusammensetzung zur Anwendung gelangen können, schließen Verbindungen und Polymere ein, die geblockt oder ungeblockt sind. Beispiele für geeignete Polyisocyanate schließen monomere Polyisocyanate ein, wie beispielsweise Hexamethylendiisocyanat, Toluoldiisocyanat und 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat; sowie die NCO-funktionellen Oligomere, wie beispielsweise Reaktionsprodukte von monomerem Polyisocyanat, wie z.B. die vorstehend erwähnten mit einem Polyol-Präkursor. Besonders verwendbare Isocyanate sind das Cyclotrimer von Isophorondiisocyanat und die Biuret-Form 1,6-Hexamethylendiisocyanat, das kommerziell bei Bayer als Desmodur® N verfügbar ist, und das Cyclotrimer von Hexamethylendiisocyanat. Andere Vernetzungsmittel schließen ein: 4,4'-Biphenylendiisocyanat, Tetramethyldiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthalendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI-Cytec) oder Bis(4-Isocyanatocyclohexyl)methan. Trifunktionelle Isocyanate können verwendet werden und sind beispielsweise Triphenylmethantriisocyanat, 1,3,5-Benzoltriisocyanat, 2,4,6-Toluoltriisocyanat, ein Addukt von Trimethylol und Tetramethylxyloldiisocyanat, das unter dem Warenzeichen Cythane® 3160 vertrieben wird, oder Desmodur® N 3390, bei dem es sich um das Trimer von Hexamethylendiisocyanat handelt (bevorzugt). Wahlweise kann man ein Polyisocyanat/Acryl-Copolymer verwenden, das von Isocyanatoethylmethacrylat deriviert ist. Beispiele für geeignete Mittel zum Blocken sind solche Materialien, die bei erhöhten Temperaturen entblocken, beispielsweise niedere aliphatische Alkohole, z.B. Methanol; Oxime, wie beispielsweise Methylethylketonoxim; und Lactame, wie beispielsweise ε-Caprolactam. Geblockte Isocyanate können verwendet werden, um stabile Einkomponentensysteme zu erzeugen. polyfunktionelle Isocyanate mit freien Isocyanat-Gruppen können verwendet werden, um Zweikomponentensysteme zu erzeugen, die bei Raumtemperatur härtbar sind. In diesen Systemen werden das Produkt und das Isocyanat-Härtungsmittel unmittelbar vor ihrer Anwendung gemischt.

[0027] Die folgenden „Beispiele" sollen die Erfindung veranschaulichen. Sofern nicht anders angegeben, sind sämtliche Anteile und Prozentangaben auf Gewicht bezogen. Alle relative Molekülmassen sind massegemittelt und mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) auf Polystyrol-Standards ermittelt.

BEISPIELE

BEISPIELE 1 BIS 3

[0028] Diese Beispiele veranschaulichen die Verwendung von tertiären Säureglycidylestern zur Herstellung von Hydroxy-funktionellen Polyesterderivaten: die Polycarbonsäure-Derivate und das Reaktionslösemittel (Mischung 1, Tabelle 1) werden in ein Reaktionsgefäß unter Stickstoff gegeben und am Rückfluss unter Rühren (±140°–160°C) erhitzt. Dem Reaktionsapparat wurde im Verlauf von 15 Minuten Mischung 2 zugegeben. Anschließend wurde Mischung 3 zum Spülen zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rückfluss gerührt, bis

die Säurezahl kleiner oder gleich 4 war (mg KOH/g Feststoffe).

BEISPIELE 4 BIS 7

[0029] Die Polycarbonsäure-Verbindungen, die zur Herstellung der beschriebenen Polyesterpolyole verwendet wurden, können auch durch Kondensieren eines Polyols und Säureanhydrids entsprechend der Darstellung in Tabelle 2 hergestellt werden. Das Polyol, Säureanhydrid und Lösemittel (Reaktionsgemisch) wurden unter Stickstoff in den Reaktionsapparat geladen und bis zum Rückfluss unter Rühren bei etwa 140°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird am Rückfluss so lange gemischt, bis die theoretische Säurezahl erreicht ist.

BEISPIELE 8 BIS 11

[0030] Die vorstehend beschriebenen Polycarbonsäure-Verbindungen (Beispiele 4 bis 7) können verwendet werden, um Hydroxy-funktionelle Polyester-Oligomere herzustellen. Tabelle 3 veranschaulicht die synthetische Darstellung dieser Art von Oligomeren. Es wurde die gleiche Reaktionsprozedur befolgt, wie sie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben wurde.

TABELLE 1

Mischung 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
1,4-Cyclohexandicarbonsäure (CHDA)	26,81	-	-
Isophthalsäure	-	23,13	-
tert-Butylisophthalsäure	-	-	27,75
Butylacetat	9	-	-
Propylenglykolmethyletheracetat	-	14,99	14,99
Dimethylcyclohexylamin	-	0,01	0,01
Mischung 2			
Pivalinsäureglycidylester	50,19	44,87	40,25
Butylacetat	1	1	1
Mischung 3			
Butylacetat	1	1	1
Abschließendes Verdünnen			
Butylacetat	12	15	15
Summe	100	100	100
Testergebnisse			
Feststoffe	77,2%	67,8%	68,6%
Viskosität (Gardner Holdt)	C-$^1/_4$	A+$^1/_2$	B+$^1/_2$
Säurezahl	1,6	3,6	4,3
Molmasse (massegemittelt)	460	760	800
OH (theoretisch)*	227	230	206

*Hydroxyl-Zahl (mg KOH/g Feststoffe)

TABELLE 2

Reaktionsgemisch	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
Monopentaerythrit	9,69	7,79	-	4,91
MHHPA (Methylhexahydrophthalsäureanhydrid)	35,9	-	-	-
HHPA (Hexahydrophthalsäureanhydrid)	-	35,3	-	-
Trimethylolpropan	-	-	6,4	-
Trimellithsäureanhydrid	-	-	27,49	-
hydriertes Trimellithsäureanhydrid	-	-	-	28,59
Dibutylzinndilaurat	-	-	0,01	0,08
Butylacetat	14	14	13,99	15,16
Abschließende Verdünnung				
Butylacetat	1	1	1	1
Summe	60,59	58,09	48,89	49,74
Testergebnisse				
Feststoffe	75%	78,3%	-	-
Säurezahl	258	293	-	-
Molmasse (massegemittelt)	650	500	-	-

TABELLE 3

Mischung 1	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11
Polysäure, Beispiel 4	59,59	-	-	-
Polysäure, Beispiel 5	-	58,09	-	-
Polysäure, Beispiel 6	-	-	48,89	-
Polysäure, Beispiel 7	-	-	-	49,74
Mischung 2				

Pivalinsäureglycidylester	34,41	36,91	46,11	46,5
Butylacetat	2	2	2	1
Mischung 3				
Butylacetat	1	1	1	1
Abschließende Verdünnung				
Butylacetat	3	2	2	1,76
Summe	100	100	100	100
Testergebnisse				
Feststoffe	80,4%	80,1%	81,4%	80,1%
Viskosität (Gardner Holdt)	Z3	Z3-$^1/_4$	Z5+$^1/_4$	Z5
Säurezahl	0,8	0,1	0,5	4
Molmasse (massegemittelt)	1200	1200	2600	2800
Molmasse (zahlengemittelt)	950	850	1000	1900
OH (theoretisch)	200	160	200	202

BEISPIELE 12 BIS 14

[0031] Der Hydroxy-funktionelle Polyester wurde durch Umsetzen eines Polyglycidylester-Derivats mit einer tertiären Säure-Verbindung hergestellt. Das Polyglycidylester-Derivat, die tertiäre Säure-Verbindung und des Reaktions-Lösemittel (Mischung 1, Tabelle 4) wurden in den Reaktionsbehälter unter Stickstoff geladen und unter Rühren bei 120°C erhitzt. Die Charge ließ man exotherm bis 140°C und wurde weiter bei 140° bis 160°C gehalten, bis die Säurezahl kleiner oder gleich 1 war (mg KOH/g Feststoffe). Die Harz-Lösung wurde sodann weiter verdünnt.

TABELLE 4

Mischung 1	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
Araldite® PY 284 (Ciba Geigy)	43,91	-	-
TMP/MHHPA/GLYCIDYLESTER (*)	-	69,17	67,46
Dimethylolpropansäure	36,09	-	8,32
Pivalinsäure	-	19,47	12,66
Butylacetat	15	7,64	9,31
Abschließendes Verdünnen			
Butylacetat	5	3,72	2,25
Summe	100	100	100
Testergebnisse			
Feststoffe	80,4%	81,5%	80,2%
Säurezahl	0,7	0,14	0,2
Viskosität (Gardner Holdt)	>Z6	Z1+$^1/_2$	Z4+$^1/_2$
Molmasse (massegemittelt)	900	1300	1400
Molmasse (zahlengemittelt)	600	900	1000
OH (theoretisch)	567	134	218

(*) 87,5% Lösung in Butylacetat des 3-funktionellen Glycidylesters des TMP/MHHPA (1/3 molar)-Adduktes (Epoxy-Äquivalentmasse an Feststoffen: 317).

BEISPIEL 15

[0032] Es wurde ein Klarlack angesetzt, indem die folgenden Komponenten abgemischt wurden: Mar- und Slip-Silicone, UV-Schutzadditive, Beschleunigungskatalysator und organische Lösemittel der üblichen Art.

Isocyanatharz: Polyisocyanat-Cyclotrimer,

DesN3390 von Bayer

zugesetzt in einem Molverhältnis von OH/NCO=1

Komponenten	Oligomer (Bsp. 8)	42,50
	Additive	2,02
	organische Lösemittel	29,38
	Isocyanatharz	26,10
		100,00

[0033] Die physikalischen Trocknungseigenschaften wurden auf zwei verschiedene Weisen getestet. Für die staubtrockene Zeit wurde der Lack auf einem Standard-Haftgrund mit einer Trockenschichtdicke von 62,5 bis 75 Mikrometer (2,5 bis 3 mil) aufgespritzt. In geeigneten Zeitintervallen wurde die Oberfläche mit Baumwollfasern leicht angetupft. Der Lack wurde als staubtrocken angesehen, wenn keine Baumwollfasern mehr auf der Lackoberfläche zurückgehalten wurden. Für die Handtrocken-Zeit wurde der Lack auf einen Standard-Haftgrund mit einer Trockenschichtdicke von 62,5 bis 75 Mikrometer (2,5 bis 3 mil) aufgespritzt und für 30 Minuten bei 60°C ausgeheizt. In geeigneten Zeitabständen wurde ein Papier auf die Oberfläche des Lackes gesetzt. Auf das Papier wurde ein Standardgewicht von 50 g gesetzt. Nach 10 Sekunden wurde das Gewicht entfernt und die Platte mit der Oberseite nach unten gedreht. Wenn das Papier innerhalb von 10 Sekunden herabgefallen war, wurde der Lack als handtrocken betrachtet.

[0034] Die Ergebnisse waren folgende:

Staubfrei-Zeit:	60 Minuten
Handtrocken-Zeit nach Ausheizen:	sofort

[0035] Für die Härteprüfung wurde der Lack auf Glas (60 Mikrometer) gespritzt und für 30 Minuten bei 60°C ausgeheizt. Die Härte des Lackfilms wurde danach unter Verwendung eines Pendel-Härteprüfapparats getestet: je starker die Pendelschwingungen gedämpft wurden, um so „weicher" ist die Beschichtung. Die Zeit in Sekunden, in der die Amplitude einer Pendelschwingung vom Anfangswert bis zu einem festgesetzten Wert abnimmt, ist ein Maß für den Dämpfungsgrad.

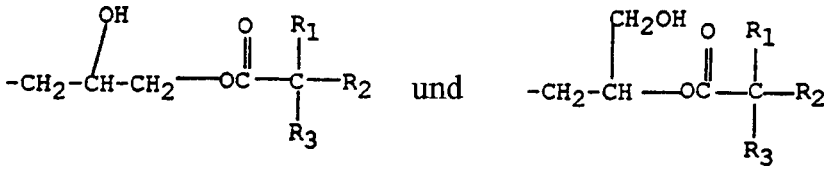
[0036] Speziell wird mit diesem Test die Zeit für die Pendelschwingung gemessen, um im Kontakt mit der Testprobe von 12° auf 4° herabgesetzt zu werden. Dieser Test beruht auf dem Standard International Organization for Standardization (ISO). Das Instrument wird als ein Pendel-Härteprüfapparat (NFT30-016) mit automatischem Zähler verwendet.

[0037] Die Testergebnisse waren folgende:

	Persoz-Härte
unmittelbar nach dem Ausheizen:	58
1 Woche nach dem Ausheizen:	319.

Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung, aufweisend:
(a) 40% bis 90 Gew.-% des Gesamtgewichts eines (i) Polyesterpolyols, mit einer massegemittelten relativen Molekülmasse von 400 bis 4.000 und einer Hydroxylzahl von 100 bis 400, enthaltend mindestens 20 Gew.-% mindestens eine der folgenden tertiären Säureester-Endgruppen:



worin R_1, R_2, R_3 unabhängig ausgewählt sind aus CH_3 und CH_2OH und worin das Polyesterpolyol erzeugt wird aus einer Polycarbonsäure mit einer Säurezahl von 100 bis 800, wobei die Polycarbonsäure dargestellt wird durch die Reaktion eines Anhydrids oder Säureanhydrids mit einem Polyol, wobei das Polyesterpolyol mit (ii) einem Vernetzungsmittel umgesetzt wird; wobei das Verhältnis von (i) zu (ii) 2:5 bis 49:1 beträgt; sowie
(b) 10% bis 60 Gew.-% des Gesamtgewichts mindestens eines Vertreters, ausgewählt aus der Gruppe von Lösemitteln, Pigmenten, Streckmitteln und Additiven.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Vernetzungsmittel eine alkylierte Melamin-Formaldehyd-Verbindung ist, ein nicht geblocktes Polyisocyanat oder ein geblocktes Polyisocyanat und worin das Polyesterpolyol deriviert ist von dem Addukt eines mehrwertigen Alkohols und eines Säureanhydrids.

3. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 2, worin der mehrwertige Alkohol Trimethylolpropan oder Monopentaerythrit ist und das Säureanhydrid Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Methylhexahydrophthalsäureanhydrid ist.

4. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, worin die tertiäre Säure ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Pivalinsäure, Dimethylolpropansäure und Hydroxypivalinsäure; und worin das Polyesterpolyol erzeugt wird durch Reaktion einer Polyglycidylester-Verbindung, die das Epoxidierungsprodukt eines Addukts von mehrwertigem Alkohol und Säureanhydrid mit tertiärer Säure ist.

5. Klare oder pigmentierte Beschichtung, aufweisend die Zusammensetzung nach Anspruch 1.

6. Substrat, beschichtet mit der Zusammensetzung nach Anspruch 1.

7. Verfahren zum Herstellen der Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend die Herstellung des Polyesterpolyols (i) durch das Umsetzen von A (i) und A (ii) oder B (i) und B (ii) oder einer Mischung davon wie folgt:
(A)
(i) 10% bis 80 Gew.-% bezogen auf das Bindemittel (a), einer Polycarbonsäure oder einer Mischung von Polycarbonsäuren mit einer massegemittelten relativen Molekülmasse von 100 bis 1.500 und einer Säurezahl von 100 bis 800, wobei die Polycarbonsäure dargestellt wird durch die Reaktion eines Anhydrids oder Säureanhydrids mit einem Polyol; und
(ii) 90% bis 20 Gew.-% bezogen auf das Bindemittel (a), eines tertiären Säure-Glycidylesters;
(B)
(i) 20% bis 80 Gew.-% bezogen auf das Bindemittel (a), eines Reaktionsprodukts eines Polyglycidylester-Derivats von Polycarbonsäure mit Epichlorhydrin mit einer massegemittelten relativen Molekülmasse von etwa 200 bis 2.000 und einer Epoxid-Äquivalentmasse von 100 bis 400; sowie
(ii) 80% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel (a), eines Derivats einer tertiären Säure, ausgewählt aus der Gruppe Pivalinsäure, Dimethylolpropansäure und Hydroxypivalinsäure;
und Umsetzen des Polyesterpolyols (i) mit einem Vernetzungsmittel (ii); wobei das Verhältnis von (i) zu (ii) 2:5 bis 49:1 beträgt; sowie Mischen des resultierenden Produkts mit 10% bis 60 Gew.-% des Gesamtgewichts mindestens eines Vertreters, ausgewählt aus der Gruppe von Lösemitteln, Pigmenten, Streckmitteln und Additiven.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen