PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 4 : C08L 33/02, 33/14, C09D 3/81 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 07565

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Oktober 1988 (06.10.88)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP88/00249

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. März 1988 (25.03.88)

(31) Prioritätsaktenzeichen: P 37 10 668.6

(32) Prioritätsdatum: 31. März 1987 (31.03.87)

(33) Prioritätsland: DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US) :* JUNG, Werner, Alfons [DE/DE]; Uhrwerkerstraße 65, D-4715 Ascheberg (DE).

(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: HARDENABLE COMPOSITION BASED ON BRANCHED ACRYLATES WITH CARBOXYL GROUPS AND/OR BRANCHED ACRYLATES WITH EPOXY GROUPS AND AMINOPLASTIC RESINS

(54) Bezeichnung: HÄRTBARE ZUSAMMENSETZUNG AUF BASIS VERZWEIGTER ACRYLATE MIT CARBOXYLGRUPPEN UND/ODER VERZWEIGTER ACRYLATE MIT EPOXIDGRUPPEN SOWIE AMINOPLASTHARZEN

(57) Abstract

A hardenable composition comprises: A) a polymer with at least 2 COOH groups, B) a polymer with at least 2 epoxy groups, C) an aminoplastic resin. At least one of the components A) or B) is based on a branched soluble acrylate copolymer for the manufacture of which more than 3 to 30 wt.%, with respect to the total weight of the monomers, of a monomer with at least two polymerizable olefinically unsaturated double bonds is used and the ratios of the quantities of the individual components are chosen so that the molar ratio of the carbonyl groups of component A) to the epoxy groups of component B) is between 3:1 and 1:3 and that the ratio of the weight of the epoxy resin components to the weight of the aminoplastic resin components is between 65:35 wt.% and 98:2 wt.%. The invention also relates to coating materials based on the hardenable composition.

(57) Zusammenfassung

Härtbare Zusammensetzung auf Basis verzweigter Acrylate mit COOH-Gruppen und/oder verzweigter Acrylate mit Epoxidgruppen sowie Aminoplastharzen. Die vorliegende Erfindung betrifft eine härtbare Zusammensetzung, bestehend aus: A) einem Polymeren mit mindestens 2 COOH-Gruppen, B) einem Polymeren mit mindestens 2 Epoxidgruppen und, C) einem Aminoplastharz. Zumindest eine der Komponenten A) o der B) basiert auf einem verzweigten, löslichen Acrylatcopolymerisat, wobei bei der Herstellung dieser verzweigten Acrylatcopolymerisate mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt wird und wobei die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander so gewählt werden, daß zwischen den Carboxylgruppen der Komponente A) und den Epoxidgruppen der Komponente B) ein molares Verhältnis von 3:1 bis 1:3 herrscht und daß zwischen der Epoxidharzkomponente und der Aminoplastharzkomponente ein Gewichtsverhältnis von 65:35 Gew.-% bis 98:2 Gew.-% herrscht. Die Erfindung betrifft auch Überzugsmittel auf Basis der härtbaren Zusammensetzung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**MR**	Mauritanien
AU	Australien	**GA**	Gabun	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GB**	Vereinigtes Königreich	**NL**	Niederlande
BE	Belgien	**HU**	Ungarn	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**IT**	Italien	**RO**	Rumänien
BJ	Benin	**JP**	Japan	**SD**	Sudan
BR	Brasilien	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KR**	Republik Korea	**SN**	Senegal
CG	Kongo	**LI**	Liechtenstein	**SU**	Soviet Union
CH	Schweiz	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CM	Kamerun	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	**MC**	Monaco	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	**MG**	Madagaskar		
FI	Finnland	**ML**	Mali		

Härtbare Zusammensetzung auf Basis verzweigter Acrylate mit Carboxylgruppen und/oder verzweigter Acrylate mit Epoxidgruppen sowie Aminoplastharzen

Die Erfindung betrifft eine härtbare Zusammensetzung auf Basis verzweigter, löslicher Acrylatcopolymerisate, welche erhältlich sind durch Copolymerisation von Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, funktionelle Gruppen tragenden Monomeren und weiteren polymerisierbaren Monomeren mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung.

Aus der gattungsbildenden EP-A 103 199 ist ein Acrylatcopolymerisat bekannt, welches erhalten worden ist durch Copolymerisation von 10 bis 95 Gew.-% t-Butylacrylat, 0,1 bis 3 Gew.-% polyfunktioneller Monomeren, wie beispielsweise Trimethylolpropantriacrylat, 1 bis 30 Gew.-% Comonomeren mit einer funktionellen Gruppe und 0 bis 80 Gew.-% weiterer, polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Als Comonomere mit einer funktionellen Gruppe werden u.a. carboxylgruppenhaltige Monomere, wie Acrylsäure und Methacrylsäure, genannt. Aus dieser Schrift ist weiterhin eine Überzugszusammensetzung bekannt, welche ein carboxylgruppenhaltiges, durch Einpolymerisieren von mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren verzweigtes Acrylatcopolymerisat und ein Polyepoxid als Vernetzer enthält. Die beschriebenen verzweigten Acrylatcopolymerisate führen zu Überzügen mit guter Wetterbeständigkeit, insbesondere guter Feuchtigkeitsbeständigkeit, was auf den Gehalt an einpolymerisiertem t-Butylacrylat zurückzuführen ist.

Aus der DE-PS 30 22 996 ist ein Einbrennlack bekannt, bei dem man carboxylgruppenhaltige Polymere wie z.B. Acrylate auf Basis Acrylsäure oder Methacrylsäure und Glycidylgruppenhaltige Acrylate zu einer härtbaren Zusammensetzung mischen kann. Dies führt zu Filmen mit höherer Härte und Wetterbeständigkeit.

In der WO 84/00771 ist ein Mehrkomponentensystem beschrieben, bei dem insgesamt vier Bindemitteltypen bzw. Komponenten miteinander vermischt und dann appliziert werden; die Komponenten sind:

a) OH-Acrylat,

b) Säureanhydrid, wobei mindesten 50 % Alkylhexahydrophthalsäureanhydride sind,

c) Epoxidharz und

d) Melaminharz.

Über die Topfzeit der Mischung werden keine Angaben gemacht; besonderer Vorteil gegenüber herkömmlichen Systemen soll der hohe Festkörper bei Applikation sein, zum Teil größer als 70 % Festkörper.

In der DE-OS 23 33 384 wird ein Bindemittel auf Basis acrylierter Polyester beschrieben, d.h. in einem OH-Polyester (oder Alkydharz) wird ein OH-Acrylat polymerisiert mit relativ kleiner Säurezahl, wobei die Vernetzung mit Melaminharzen und gleichzeitig Epoxidharzen durchgeführt werden kann. Die Mengenverhältnisse betragen: 60 bis 70 % OH-Copolymerisat, 20 bis 30 % Melaminharz, 5 bis 15 % Epoxidharz.

Vorteile gegenüber bestehenden Systemen sollen sein: Verbesserte Wetterbeständigkeit (daher aromatenarme Acrylate), verbesserte Lösemittelbeständigkeit und verbesserte Ablaufneigung der Lacke an senkrechten Flächen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, alle positiven Eigenschaften der bekannten Überzugsmittel in einer härtbaren Zusammensetzung zu vereinen, insbesondere die Eigenschaften der Überzugsmittel in Hinsicht auf ihre Beständigkeit gegen langfristige Belastung durch Lösemittel, Chemikalien, Wasser bzw. Wasserdampf zu verbessern, sowie gleichzeitig gute Härte und Elastizität zu erreichen. Weiterhin soll aus wirtschaftlichen Gründen ein hoher Festkörpergehalt der härtbaren Überzugsmittel bei relativ geringer Viskosität erreichbar sein.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch eine härtbare Zusammensetzung gelöst, welche aus carboxylgruppenhaltigen Polymeren, epoxidgruppenhaltigen Polymeren und Aminoplastharzen besteht und wobei die Epoxidkomponente und/oder die Carboxyl-Komponente auf einem löslichen, verzweigten Acrylatcopolymerisat basiert, welches einen höheren Anteil an einpolymerisierten, mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren aufweist als die in der EP-A-103 199 beschriebenen Acrylatharze. Im Vergleich zu linearen Acrylatharzen und den Acrylatharzen aus der EP-A-103 199 kann bei den erfindungsgemäßen Acrylatcopolymerisaten eine niedrigere Viskosität bei relativ hohem Festkörpergehalt erzielt werden. Erst durch die erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen während der Copolymerisation lassen sich Anteile von wesentlich mehr als 3 Gew.-% an mehrfach ungesättigten Monomeren in das Acrylatharz einbauen. Durch die stark verzweigte Struktur des Copolymerisats werden die funktionellen Gruppen des Acrylatharzes reaktiver, was einen großen Vorteil mit sich bringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine härtbare Zusammensetzung, bestehend aus

A) einem Polymeren mit mindestens zwei Carboxylgruppen,

B) einem Polymeren mit mindestens zwei Epoxidgruppen und

C) einem Aminoplastharz, die dadurch gekennzeichnet ist, daß zumindest eine der Komponenten A) oder B) auf einem verzweigten, löslichen Acrylatcopolymerisat basiert,

wobei bei der Herstellung dieser verzweigten Acrylatcopolymerisate mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt wird und wobei die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander so gewählt werden, daß zwischen den Carboxylgruppen der Komponente A) und den Epoxidgruppen der Komponente B) ein molares Verhältnis von 3:1 bis 1:3 herrscht und daß zwischen der Epoxidharzkomponente B) und der Aminoplastharzkomponente C) ein Gewichtsverhältnis von 65:35 Gew.-% bis 98:2 Gew.-% herrscht.

Vorzugsweise basiert die Komponente A) im wesentlichen auf einem löslichen verzweigten Copolymerisat, welches erhältlich ist aus

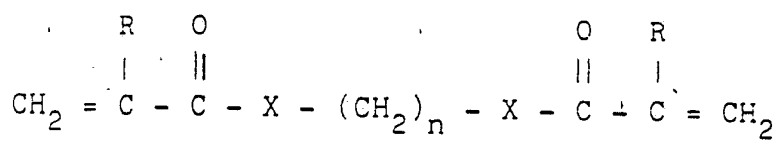
a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

a2) 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 40 Gew.-%, eines carboxylgruppenhaltigen Monomeren und

a3) 40 bis 93 Gew.-% weiteren Monomeren mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

wobei die Summe von a1), a2) und a3) 100 Gew.-% beträgt.

Als Komponente a1) können vorteilhaft Verbindungen der allgemeinen Formel



verwendet werden, in der bedeuten:

R = H oder CH_3
X = O, NR', S mit R' = H, Alkyl, Aryl
n = 2 bis 8.

Beispiele für derartige Verbindungen sind Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexamethylenbismethacrylamid, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat und ähnliche Verbindungen. Geeignet sind auch Divinylverbindungen wie Divinylbenzol. Es können auch mehrfach ungesättigte Monomere mit einer funktionellen Gruppe verwendet werden, beispielsweise Bisacrylamidoessigsäure. Selbstverständlich können auch Kombinationen der mehrfach ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

Weitere mögliche Komponenten a1) sind Umsetzungsprodukte aus einer Carbonsäure mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung und Glydidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat. Es kann auch eine mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte Polycarbonsäure oder ungesättigte Monocarbonsäure als Komponente a1) eingesetzt werden.
Als Monomere mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen werden auch Umsetzungsprodukte eines Polyisocyanats mit ungesättigte, polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Alkoholen oder Aminen eingesetzt. Als Beispiel hierfür sei das Umsetzungsprodukt aus einem Mol Hexamethylendiisocyanat mit zwei Molen Allylalkohol genannt.

Als Komponente a2) eignet sich besonders β-Carboxyethylacrylat; es kommen weiterhin Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Malein- und Fumarsäure oder deren Halbester in Frage.

Die Auwahl der Komponente a3) richtet sich weitgehend nach den gewünschten Eigenschaften des Acrylatcopolymerisats in bezug auf Elastizität, Härte, Verträglichkeit und Polarität. Diese Eigenschaften lassen sich zum Teil mit Hilfe der bekannten Glasübergangstemperaturen der Monomeren steuern. Die Monomeren können ausgewählt sein aus der Gruppe Styrol, Vinyltoluol, Alkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Alkoxyethylacrylate und Aryloxyethylacrylate und der entsprechenden Methacrylate sowie Ester der Malein- und Fumarsäure.

Außerdem können als Komponente a3) auch hydroxylgruppenhaltige Monomere eingesetzt werden, beispielsweise Hydroxyalkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure. Es ist möglich, als weitere Monomere mit einer polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Doppelbindung 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren, Monomere mit Phosphorsäuregruppen, also z.B. Phosphorsäureester mit polymerisierbaren Doppelbindungen, einzusetzen.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn in das eine Säurezahl von 20 bis 250, vorzugsweise 50 bis 180, aufweisende Acrylatcopolymerisat Monomere eingebaut werden, die Gruppen enthalten, die eine nachfolgende Vernetzung des Carboxylgruppen enthaltenden Acrylatcopolymerisats mit Epoxidgruppen katalysieren, also beispielsweise tertiäre Aminogruppen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine härtbare Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß als Komponente A) im wesentlichen ein lösliches verzweigtes Acrylatcopolymerisat eingesetzt wird, welches erhältlich ist aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, wobei Di- und Polyester von Di- und Polyolen mit Acrylsäure ausgenommen sind,

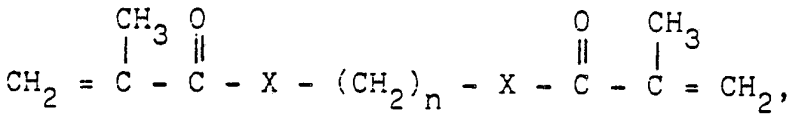
a2) 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 40 Gew.-%, eines corboxylgruppenhaltigen Monomeren,

a3) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, eines tertiären Amins mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

a4) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen Monomeren und

a5) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Monomeren mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung, wobei die Summe der Komponenten a1), a2), a3), a4) und a5) 100 Gew.-% beträgt.

Als Komponente a1) können vorteilhaft Verbindungen der allgemeinen Formel



in der bedeuten:

X = O, NR', S mit R = H, Alkyl, Aryl
n = 2 bis 8

verwendet werden.

Die Komponente a1) kann ein Umsetzungsprodukt aus einer Carbonsäure mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung, wobei Acrylsäure ausgeschlossen

ist, und Glycidylmethacrylat sein. Weiterhin kommen mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte Polycarbonsäuren oder ungesättigte Monocarbonsäuren mit Ausnahme von Derivaten der Acrylsäure in Frage. vorteilhafterweise werden die Komponenten a1) ausgewählt aus Produkten, die hergestellt werden aus Polyisocyanaten mit ungesättigte, polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Alkoholen oder Aminen.

Beispiele für ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit einer tertiären Aminogruppe, also für die Komponente a3), sind N,N'-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N'-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Vinylpyridin und 4-Vinylpyridin, Vinylpyrrolin, Vinylchinolin, Vinylisochinolin, N,N'-Dimethylaminoethylvinylether und 2-Methyl-4-vinylpyridin.

Gegebenenfalls können hydroxylgruppenhaltige Monomere eingesetzt werden. Als Beispiele seinen Hydroxyalkylester der Acryl- und Methacrylsäure genannt, wie z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyamylacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Hydroxyoctylacrylat und die entsprechenden Methacrylate. Die Auswahl der weiteren Monomeren mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung erfolgt aus der bereits obengenannten Gruppe.
Es ist auch in diesem Fall gegebenenfalls vorteilhaft, daß als weitere Monomere mit einer polymerisierbaren Doppelbindung 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren, Monomere mit Phosphorsäuregruppen eingesetzt sind.

Besonders bevorzugt ist es, wenn als Komponente A) im wesentlichen ein lösliches verzweigtes Acrylatcopolymerisat eingesetzt wird, welches erhältlich ist aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

wobei Di- und Polyester von Di- und Polyolen mit Acrylsäure ausgenommen sind,

a2) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, eines tertiären Amins mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

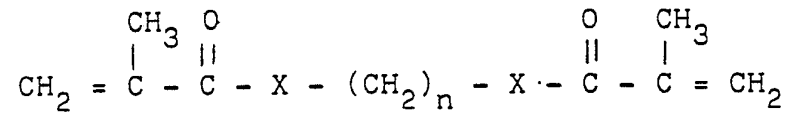
a3) 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, hydroxylgruppenhaltiger Monomere,

a4) 0 bis 80 Gew.-% weiterer polymerisierbarer Monomere mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung und aus

a5) cyclischen Carbonsäureanhydriden,

wobei die Summe von a1) bis a4) 100 Gew.-% beträgt.

Als Komponente a1 können vorteilhaft Verbindungen der allgemeinen Formel



in der bedeuten:

X = O, NR, S mit R = H, Alkyl, Aryl
n = 2 bis 8

verwendet werden.

Beispiele für mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind Hexandioldimethacrylat, Glykoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Divinylbenzol und ähnliche Verbindungen. Es können vorteilhafterweise auch die bereits schon genannten ethylenisch ungesättigten Verbindungen eingesetzt werden, vorausgesetzt,

daß es sich nicht um Di- und Polyester von Di- und Polyolen mit Acrylsäure handelt.

Als polymerisierbare tertiäre Amine kommen die bereits obengenannten in Frage.

Als Komponente a3) eignen sich Hydroxyalkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit einer primären Hydroxylgruppe, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyamylacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Hydroxyoctylacrylat und die entsprechenden Methacrylate sowie Hydroxyalkylester mit einer sekundären OH-Gruppe, wie 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat und die entsprechenden Methacrylate.

Außerdem kommen als Komponente a3) Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären α-Kohlenstoffatom in Frage.

Die Auswahl der Komponente a4) ist nicht besonders kritisch und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften des Acrylatcopolymerisats. Es sei erwähnt, daß als Komponente a4) auch carboxylgruppenhaltige Monomere einsetzbar sind.

Beispiele für die Komponente a5) sind Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid sowie deren halogenierte Derivate.

Die Erfindung betrifft auch eine härtbare Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß als Komponente A) im wesentliches ein lösliches, verzweigtes Acrylatcopolymerisat eingesetzt wird, welches erhältlich ist aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

a2) 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, Monomere mit cyclischen Carbonsäureanhydridgruppen, und

a3) 45 bis 80 Gew.-% weiterer polymerisierbarer Monomere mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

wobei die Summe von a1) bis a3) 100 Gew.-% beträgt, und aus

a4) Verbindungen, die sowohl mindestens einen mit Säureanhydridgruppen reaktionsfähigen Wasserstoff als auch mindestens eine tertiäre Aminogruppe enthalten,

wobei ein Teil der Carbonsäureanhydridgruppen auch mit einer monofunktionellen Verbindung mit aktivem Wasserstoff umgesetzt sein kann.

Als Komponente a1) eignen sich die bereits genannten, mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere einschließlich der Di- und Polyester von Di- und Polyolen mit Acrylsäure.

Beispiele für Monomere mit cyclischen Carbonsäureanhydridgruppen sind Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid.

Die Auswahl der Komponente a3) richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften des Acrylatcopolymerisats. Es sei erwähnt, daß sich in dem vorliegenden Fall auch Monomere mit Carboxylgruppen, also beispielsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure, eignen.

Vorteilhafterweise werden als Komponente a4) Alkohole, welche eine tertiäre Aminogruppe enthalten, sowie primäre oder sekundäre Amine mit einer tertiären Aminogruppe eingesetzt. Der reaktionsfähige Wasserstoff der Komponente a4) kann aus einer Hydroxylgruppe, einer primären oder sekundären Aminogruppe oder einer Thiolgruppe stammen.

Beispiele für Alkohole mit tertiären Aminogruppen sind Addukte von sekundären Aminen und Epoxyverbindungen. Beispiele für sekundäre Amine sind Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Morpholin und Pyrrolidin.

Beispiele für geeignete Epoxyverbindungen sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid und Cyclohexenoxid.

Geeignete Alkohole mit tertiären Aminogruppen, die durch Reaktion von sekundären Aminen mit Epoxyverbindungen erhalten werden, sind Dimethylaminoethanol, Diethylaminoethanol, Di-n-propylaminoethanol, Diisopropylaminoethanol, Di-n-butylaminoethanol, N-(2-hydroxyethyl)morpholin, N-(2-hydroxyethyl)piperidin, N-(2-hydroxyethyl)pyrrolidon, N-(2-hydroxyethyl)azeridin, N,N'-Dimethyl-2-hydroxypropylamin, N,N'-Diethyl-2-hydroxypropylamin, Triethanaolamin und Tripropanolamin.

Beispiele für die primären oder sekundären Amine, welche eine tertiäre Aminogruppe enthalten, sind N,N'-dialkyl-1,3-propylendiamine, wie z.B. N,N'-dimethyl-1,3-propylendiamin, N,N'-diethyl-1,3-propylendiamin und N,N'-dialkyl-1,4-tetraethylendiamine, wie z.B. N,N'-dimethyl-1,4-tetramethylendiamin und N,N'-diethyl-1,4-tetramethylendiamin. Weiterhin kommen N,N'-Dialkyl-1,6-hexamethylendiamine und N-Alkylpiperazine sowie 2-Aminopyridin, 4-Aminopyridin und N-Alkylaminopyridin in Frage.

Es sei erwähnt, daß ein Teil der Carbonsäureanhydridgruppen auch mit einer monofunktionellen Verbindung mit aktivem Wasserstoff, wie z.B. Alkoholen, umgesetzt sein kann.

Die Komponente A) wird vorteilhafterweise erhalten aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, Monomere mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

a2) 1 bis 30 Gew.-% von Glycidylestern von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder Glycidylethern von olefinisch ungesättigten Verbindungen,

a3) 40 bis 95 Gew.-% weiterer polymerisierbarer Monomere mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

wobei die Summe aller Monomere 100 Gew.-% beträgt, und aus

a4) Aminen mit einer sekundären Aminogruppe oder Di- oder Polyaminen mit mindestens einer tertiären Aminogruppe und einer primären oder sekundären Aminogruppe und/oder

a5) Carbonsäuren, die ein tertiäres Stickstoffatom enthalten, und aus

a6) cyclischen Carbonsäureanhydriden.

Als Komponente a1) kommen die bereits genannten mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren in Frage.

Beispiele für die Komponente a2) sind Glycidylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure sowie Allyl- und Vinylglycidylether, Glycidylvinylester oder Glycidylallylester, wie Glycidylvinylphthalat, Glycidylallylphthalat.

Die Auswahl der Komponente a3) richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften des Acrylatcopolymerisats und kann aus der bereits oben genannten Gruppe erfolgen. Es sollen aber keine carboxylgruppenhaltigen und Aminogruppen enthaltenden Monomere als Komponente a3) verwendet werden, da diese mit der Oxirangruppe der Komponente a2) reagieren. Der Anteil an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren sollte möglichst niedrig sein. Sind zur Erzielung einer bestimmten Polarität des Copolymerisats Hydroxylgruppen nötig, so sollten Monomere mit sekundären OH-Gruppen bevorzugt werden.

Beispiele für die Komponente a4) sind Imidazol, Aminopyridin, N-Alkylaminopyridin, Ethylpiperazin, Dibutylamin.

Beispiele für die Komponente a5) sind 3- und 4-Dimethylaminobenzoesäure, Picolinsäure und Dimethylaminosalicylsäure.

Als Beispiele für die Komponente a6) seien Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid sowie deren halogenierte Derivate genannt.

Die Komponente A) kann ein lösliches verzweigtes Acrylatcopolymerisat sein, das erhältlich ist aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

a2) 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 40 Gew.-%, eines carboxylgruppenhaltigen Monomers,

a3) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 25 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen Monomers und

a4) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Monomere mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

a5) Monoisocyanaten mit einer tertiären Aminogruppe im Molekül,

wobei die Summe von a1) bis a4) 100 Gew.-% beträgt.

Als Komponente a5) kommen Additionsprodukte von Diisocyanaten mit Aminoalkoholen in Frage, wie z.B. Dimethyl- und Diethylaminoethanol. Die tertiäre Aminogruppe kann beispielsweise auch durch 2-Hydroxyethylpyridin eingeführt werden. Besonders bevorzugt ist ein Additionsprodukt von Isophoron-

diisocyanat mit Aminoalkoholen als Komponente a5).

Die Komponente A) kann auch erhalten werden aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, eines Monomeren mit mindestens 2 polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

a2) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, eines carboxylgruppenhaltigen Monomeren,

a3) 8 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, hydroxylgruppenhaltiger Monomere,

a4) 0 bis 80 Gew.-% weiterer polymerisierbarer Monomeren mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung und aus

a5) Monoisocyanaten mit einer tertiären Aminogruppe im Molekül und aus

a6) cyclischen Carbonsäureanhydriden,

wobei die Summe von a1) bis a4) 100 Gew.-% beträgt.

Für den Fall, daß die Komponente B) im wesentlichen auf einem löslichen, verzweigten Acrylatcopolymerisat basiert, wird dies erhalten aus

b1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

b2) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, Monomeren mit einer Epoxidgruppe und

b3) 10 bis 91 Gew.-% weiterer Monomeren mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

wobei die Summe von b1) bis b3) 100 Gew.-% beträgt.

Als Komponente b2) werden vorzugsweise Glycidylester ungesättigter Carbonsäuren oder Glycidylether von ungesättigten Verbindungen eingesetzt. Als Beispiele seien genannt: Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylester der Malein- und Fumarsäure, Glycidylvinylphthalat, Glycidylallylphthalat, Glycidylallylmalonat.

Die Komponente B) ist herstellbar aus

b1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

b2) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und einer funktionellen Gruppe F,

b3) weiteren polymerisierbaren Monomeren,

b4) einer organischen Verbindung mit mindestens einer Epoxidgruppe und einer zur funktionellen Gruppe F der Monomeren aus b2) reaktiven Gruppe,

wobei die Summe von b1) bis b3) 100 Gew.-% beträgt.

Als Komponente b2) und b4) kommen Monomere mit einer Isocyanatgruppe, wie Isocyanatoethylmethacrylat und Isocyanatobutylmethacrylat, sowie Epoxypropanol oder auch Carbonsäuremonomere und Di- oder Polyepoxidverbindungen.

Als carboxlgruppenhaltige Monomere wird bevorzugt anteilig β-Carboxyethylacrylat eingesetzt. Vorteilhafterweise ist das carboxylgruppenhaltige Monomer anteilig ein Monomer mit Phosphorsäuregruppen.

Die vorvernetzten löslichen Acrylatcopolymerisate A) bzw. B) werden hergestellt, indem die Monomeren in einem organischen Lösungsmittel bei 70 bis 130°C, vorzugsweise bei 80 bis 120°C, unter Verwendung von mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines Polymerisationsreglers und unter Verwendung von Polymerisationsinitiatoren zu einem vorvernetzten, verzweigten, aber nicht gelierten Produkt copolymerisiert werden. Gegebenenfalls kann nach der radikalischen Copolymerisation die Umsetzung mit den cyclischen Carbonsäureanhydriden, die Umsetzung mit den Verbindungen, die sowohl mindestens einen mit Säureanhydridgruppen reaktionsfähigen Wasserstoff als auch mindestens eine tertiäre Aminogruppe enthalten sowie ggf. mit monofunktionellen Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, oder auch die Umsetzung mit den sekundären Aminen oder den Di- oder Polyaminen mit mindestens einer tertiären Aminogruppe und einer primären oder sekundären Aminogruppe und/oder mit Carbonsäuren, die einen tertiären Stickstoff enthalten, sowie mit den cyclischen Carbonsäureanhydriden oder ggf. mit den Monoisocyanaten, welche eine tertiäre Stickstoffgruppe im Molekül enthalten, oder auch nach der Copolymerisation mit den Monoisocyanaten, die eine tertiäre Stickstoffgruppe im Molekül enthalten und die Umsetzung mit cyclischen Carbonsäureanhydriden, oder die Umsetzung einer Verbindung mit mindestens einer Epoxidgruppe und einer zur funktionellen Gruppe F des Monomeren b2) reaktiven Gruppe erfolgen.

Es ist bei der Herstellung des Acrylatcopolymerisats darauf zu achten, daß ein vorvernetztes, aber nicht geliertes Copolymerisat erhalten wird. Durch geeignete Polymerisationsbedingungen läßt sich überraschenderweise eine klare, transparente, nicht gelierte Lösung eines verzweigten Copolymerisats herstellen. Durch die Verwendung von Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen wird eine Vorvernetzung der Copolymerisatmoleküle hervorgerufen, die aufgrund der erfindungsgemäßen speziellen Reak-

tionsbedingungen trotzdem nicht zu gelierten Produkten führt.

Die Polymerisation wird so durchgeführt, daß eine Lösung des Polymerisats mit einem Festkörpergehalt von 40 bis 65 Gew.-% resultiert. Der Festkörpergehalt ist abhängig von dem Anteil an einpolymerisierten, mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren. Ist dieser Anteil niedrig, so kann bei höheren Festkörpergehalten polymerisiert werden.

Weiterhin ist es notwendig, geeignete Initiatoren und, je nach dem Anteil an difunktionellem Monomer, mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise jedoch mindestens 2,5 Gew.-%, eines Polymerisationsreglers einzusetzen. Die Auswahl des Initiators richtet sich nach dem Anteil der eingesetzten difunktionellen Monomeren. Bei niedrigem Anteil kann man die für solche Temperaturen üblichen Initiatoren, wie z.B. Peroxyester, verwenden. Bei höherem Anteil an difunktionellem Monomer werden vorzugsweise Initiatoren, wie z.B. Azoverbindungen, eingesetzt. Nach der Polymerisation wird die Polymerisatlösung durch Abdestillieren von Lösungsmittel auf den gewünschten Festkörpergehalt konzentriert, vorzugsweise auf Festkörpergehalte von 60 Gew.-%. Die so erhaltenen klaren Copolymerisatlösungen besitzen, auf einen Festkörpergehalt von 50 Gew.-% eingestellt, eine Viskosität von 0,4 bis 10 dPas.

die Polymerisation wird in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Beispiele sind Ethanol, Isopropanol, n-Propanoal, n-Butanol , Isobutanol, t-Butanol, Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester der Essigsäure, Aceton, Methylethylketon, Xylol, Toluol.

Als Polymerisationsregler eignen sich vorzugsweise mercaptogruppen enthaltende Verbindungen, wobei besonders bevorzugt Mercaptoethanol eingesetzt wird. Andere mögliche Regler sind beispielsweise t-Dodecylmercaptan, Phenylmercaptan,

Octyldecylmercaptan, Butylmercaptan und Thiocarbonsäuren, wie etwa Thiomilchsäure.

Es ist zu beachten, daß bei der Herstellung des Acrylatcopolymerisats nach Anspruch 5 als Polymerisationsregler keine Hydroxymercaptane bzw. Mercaptane mit primären SH-Gruppen eingesetzt werden. Bei der Auswahl des Polymerisationsreglers bei der Herstellung der Acrylate nach Anspruch 6, 9 und ggf. 10 ist darauf zu achten, daß keine Thiocarbonsäuren verwendet werden.

Als Komponente C) (Aminoplastharz) kommen Melamin-Formaldehydharze, Harnstoff-Formaldehydharze und Benzoguanaminharze in Frage. Diese können voll- bis teilmethyloliert sein, aber auch noch freie NH-Gruppen enthalten. Es können als Komponente C) teil- und vollveretherte Harze eingesetzt werden. Die Verwendung von mischveretherten Produkten ist oftmals von Vorteil. Als Veretherungsalkohol kommen Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Butanol, n-Butanol, Ethylhexanol und weitere in Frage.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der härtbaren zuvor beschriebenen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit mindestens zwei Epoxidgruppen B) und das Aminoplastharz C) in organischem Lösungsmittel miteinander vermischt werden und diese Mischung vor der Verarbeitung mit dem COOH-Polymeren A) vermischt wird.

Die Erfindung betrifft auch Überzugsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie die zuvor beschriebenen härtbaren Zusammensetzungen, ggf. Katalysatoren, organisches Lösungsmittel, ggf. Pigmente und übliche Hilfsstoffe und Additive enthalten.

Wird der Katalysator für die Epoxy-Carboxy-Vernetzung in das Polymer eingebaut, so richtet sich die Menge nach der gewünschten Einbrenntemperatur. Bei höheren Temperaturen

wird weniger tertiäres Amin eingebaut, bei niedriger Einbrenntemperatur wird mehr an tertiärem Amin eingebaut.

Zu beachten ist, daß bei Verwendung der Überzüge für Klarlacke vorwiegend aliphatische Amine eingebaut werden, da aromatische Amine oft zu Verfärbungen führen. Selbstverständlich können zusätzlich noch extern Katalysatoren verwendet werden. Geeignete Katalysatoren sind Metallsalze, z.B. Chromverbindungen, Aluminium- und Titanverbindungen.

Die Einbrenntemperaturen der beschriebenen härtbaren Zusammensetzungen liegen im allgemeinen bei 80 bis 180°C. Durch den Anteil eingebauter Katalysatoren können vorteilhafterweise die Überzugsmittel auf die gewünschte Einbrenntemperatur eingestellt werden.

Die beschriebenen härtbaren Zusammensetzungen führen zu Überzügen, die hervorragende Eigenschaften haben in bezug auf Beständigkeit gegen langfristige Belastung durch Lösemittel, Chemikalien, Wasser bzw. Wasserdampf, Härte und Elastizität.

Außerdem wird ein relativ hoher Festkörpergehalt der härtbaren Überzugsmittel bei relativ geringer Viskosität erzielt.

Die Überzugsmittel auf Basis der beschriebenen härtbaren Zusammensetzung können verwendet werden als Füller, Decklacke und als Basis- und/oder Klarlack einer Metallic-Mehrschichtlackierung.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Die Viskositätswerte wurden auf einem Platte -Kegel-Viskosimeter bei 23°C bestimmt, die Festkörperwerte wurden in einem Umluftofen bestimmt, wenn nicht anders angegeben, bei 1 Stunde/130°C. Die Säurezahlen sind in mg KOH/g Harz angegeben und beziehen sich auf das Festharz. Die Epoxid-

äquivalentgewichte beziehen sich ebenfalls auf Festharz.

Herstellung erfindungsgemäßer Copolymerisatlösungen.

Herstellung eines verzweigten COOH-Acrylates, A1:

In einem 4 Liter-Edelstahlkessel werden vorgelegt

376,8 Teile Xylol
376,8 Teile Butanol
188,4 Teile Methylisobutylketon

In den Monomerentank werden eingewogen und vermischt

100 Teile Methylmethacrylat
100 Teile n-Butylacrylat
170 Teile tert.-Butylacrylat
100 Teile Ethylhexylacrylat
100 Teile Styrol
200 Teile Hexandioldimethacrylat
200 Teile Acrylsäure
30 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat
50 Teile Mercaptoethanol

In den Initiatortank werden eingewogen und vermischt:

36,0 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
57,6 Teile Xylol
57,6 Teile Butanol
28,8 Teile Methylisobutylketon

Die Vorlage wird auf 110°C aufgeheizt,und innerhalb 3 Stunden wird der Monomerentank gleichmäßig zudosiert, innerhalb von 3,5 Stunden wird der Initiatortank gleichmäßig zudosiert. Beide Zuläufe werden gleichzeitig gestartet. Während der Polymerisation wird die Temperatur auf 110°C gehalten, nach Zulaufende wird noch 2,5 Stunden nachpolymerisiert. Die so erhaltene klare Lösung des verzweigten Acrylates hat eine Viskosität von 2,2 dPas (23°C), einen Festkörper von 49,6 % und eine Säurezahl von 132,6.

Herstellung eines glycidylgruppenhaltigen Acrylates B1:

In einem 4 Liter-Edelstahlkessel werden vorgelegt und auf 110°C aufgeheizt:

282,9 Teile Xylol
565,8 Teile 1-Methoxypropyl-2-acetat

Zulauf 1:
270 Teile Glycidylmethacrylat

Zulauf 2:
135 Teile Methylmethacrylat
90 Teile Styrol
180 Teile n-Butylacrylat
135 Teile Hexandioldiacrylat
45 Teile Ethylhexylacrylat
45 Teile Hydroxypropylmethacrylat
40,5 Teile Mercaptoethanol

Zulauf 3:
40,8 Teile Xylol
81,6 Teile 1-Methoxypropyl-2-acetat
30,6 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)

Die Zuläufe 1, 2 und 3 werden gleichzeitig gestartet; Zulauf 1 wird 2,5 Stunden zudosiert, Zulauf 2 wird 3 Stunden zudosiert, Zulauf 3 wird 3,5 Stunden zudosiert. Während der Polymerisation wird die Temperatur auf 110°C gehalten, danach wird noch 3 Stunden bei 110°C nachpolymerisiert. Danach werden 330 Teile Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Die so erhaltene klare Lösung des glycidylgruppenhaltigen Acrylatharzes hat einen Festkörper von 58,8 %, eine Viskosität von 8,0 dPas und ein Epoxidäquivalentgewicht von 561.

Herstellung des glycidylgruppenhaltigen Acrylats B2:

In einem 4 Liter-Edelstahlkessel werden vorgelegt und auf 110°C aufgeheizt:

282,9 Teile Xylol
565,8 Teile 1-Methoxypropyl-2-acetat

In die einzelnen Zulauftanks werden eingewogen und gemischt:

Zulauf 1:
270 Teile Glycidylmethacrylat

Zulauf 2:
45 Teile Hydroxypropylmethacrylat

Zulauf 3:
135 Teile Methylmethacrylat
90 Teile Styrol
180 Teile n-Butylacrylat
135 Teile Hexandioldiacrylat
45 Teile Ethylhexylacrylat
40,5 Teile Mercaptoethanol

Zulauf 4:
40,8 Teile Xylol
81,6 Teile 1-Methoxypropyl-2-acetat
30,6 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)

Die Zuläufe 1, 3 und 4 werden gleichzeitig gestartet. Zulauf 1 wird 2,5 Stunden zudosiert, Zulauf 3 wird 3 Stunden zudosiert, Zulauf 4 wird 3,5 Stunden zudosiert. Zulauf 2 wird nach Ende von Zulauf 1 gestartet und 0,5 Stunden zudosiert. Während der Polymerisation wird die Temperatur auf 110°C gehalten, danach wird noch 3 Stunden nachpolymerisiert. Es werden 326 Teile des Lösungsmittelgemisches abdestilliert. Die so erhaltene klare Acrylatharzlösung hat einen Festkörper von 59,2 %, eine Viskosität von 9,5 dPas und ein Epoxidäquivalentgewicht von 553.

Klarlack 1:

91,7 Teile der erfindungsgemäßen Harzlösung B2 werden mit 13,8 Teilen eines Methanaol/Butanol-mischveretherten Melaminharzes (Cymel 1130) vermischt und dann mit 85,14 Teilen der Acrylatharzlösung A1 zusammengegeben.

Klarlack 2:

94,12 Teile der Harzlösung B1 werden mit 14 Teilen eines Butanol-teilveretherten Melaminharzes (Cymel 1158) vermischt, dann werden 85,14 Teile der COOH-Acrylatlösung A1 zugegeben.

Die Lacke werden mit wenig Pentanol verdünnt und mit 100 µm Naßfilmstärke auf Glasplatten aufgerakelt. Die Filme werden 30 Minuten bei 120°C eingebrannt.

Klarlack 1:

2 Stunden nach Ofen:

Pendelhärte 120,4 Sekunden, 5 Minuten Superbenzin i.O.

Klarlack 2:

2 Stunden nach Ofen:

Pendelhärte 187,6 Sekunden, 5 Minuten Superbenzin f.i.O.

Patentansprüche

1. Härtbare Zusammensetzung bestehend aus:

A) Polymer mit mindestens zwei COOH-Gruppen,
B) Polymer mit mindestens zwei Epoxid-Gruppen und
C) Aminoplastharz,

dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine der Komponenten A) oder B) auf einem verzweigten, löslichen Acrylatcopolymerisat basiert, wobei bei der Herstellung dieser verzweigten Acrylatcopolymerisate mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt wird und wobei die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander so gewählt werden, daß zwischen den Carboxylgruppen der Komponente A) und den Epoxidgruppen der Komponente B) ein molares Verhältnis von 3:1 bis 1:3 herrscht und daß zwischen der Epoxidharzkomponente und der Aminoplastharzkomponente ein Gewichtsverhältnis von 65:35 Gew.-% bis 98:2 Gew.-% herrscht.

2. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) im wesentlichen ein lösliches verzweigtes Acrylatcopolymerist eingesetzt wird, welches erhältlich ist aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

a2) 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 40 Gew.-%, eines carboxylgruppenhaltigen Monomeren und

a3) 40 bis 93 Gew.-% weiterer Monomeren mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

wobei die Summe von a1), a2) und a3) 100 Gew.-% beträgt.

3. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) im wesentlichen ein lösliches verzweigtes Acrylatcopolymerisat eingesetzt wird, welches erhältlich ist aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, wobei Di- und Polyester von Di- und Polyolen mit Acrylsäure ausgenommen sind,

a2) 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 40 Gew.-%, eines carboxylgruppenhaltigen Monomeren,

a3) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, eines tertiären Amins mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

a4) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen Monomeren und

a5) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Monomeren mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

wobei die Summe der Komponenten a1), a2), a3), a4) und a5) 100 Gew.-% beträgt .

4. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) im wesentlichen ein lösliches verzweigtes Acrylatcopolymerisat eingesetzt wird, welches erhältlich ist aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, wobei Di- und Polyester von Di- und Polyolen mit Acrylsäure ausgenommen sind,

a2) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, eines tertiären Amins mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

a3) 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, hydroxylgruppenhaltiger Monomere,

a4) 0 bis 80 Gew.-% weiterer polymerisierbarer Monomere mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung und aus

a5) cyclischen Carbonsäureanhydriden,

wobei die Summe von a1), a2), a3) und a4) 100 Gew.-% beträgt.

5. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) im wesentlichen ein lösliches, verzweigtes Acrylatcopolymerisat eingesetzt wird, welches erhältlich ist aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

a2) 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, Monomeren mit cyclischen Carbonsäureanhydridgruppen,

a3) 45 bis 80 Gew.-% weiterer polymerisierbarer Monomeren mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

wobei die Summe von a1), a2) und a3) 100 Gew.-% beträgt, und aus

a4) Verbindungen, die sowohl mindestens einen mit Säureanhydridgruppen reaktionsfähigen Wasserstoff als auch mindestens eine tertiäre Aminogruppe enthalten,

wobei ein Teil der Carbonsäureanhydridgruppen auch mit einer monofunktionellen Verbindung mit aktivem Wasserstoff umgesetzt sein kann.

6. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) im wesentlichen ein lösliches verzweigtes Acrylatcopolymerisat eingesetzt wird, welches erhältlich ist aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

a2) 1 bis 30 Gew.-% von Glycidylestern von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder Glycidylethern von olefinisch ungesättigten Verbindungen,

a3) 40 bis 95 Gew.-% weiterer polymerisierbarer Monomeren mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

wobei die Summe aller Monomeren 100 Gew.-% beträgt, und aus

a4) Aminen mit einer sekundären Aminogruppe oder Di- oder Polyaminen mit mindestens einer tertiären Aminogruppe und einer primären oder sekundären Aminogruppe und/oder

a5) Carbonsäuren, die ein tertiäres Stickstoffatom enthalten, und aus

a6) cyclischen Carbonsäureanahydriden.

7. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) im wesentlichen ein lösliches verzweigtes Acrylatcopolymerisat eingesetzt wird, welches erhältlich ist aus

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

a2) 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 40 Gew.-%, eines carboxylgruppenhaltigen Monomeren,

a3) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 25 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen Monomeren und

a4) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Monomeren mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

a5) Monoisocyanate mit einer tert. Aminogruppe im Molekül,

wobei die Summe a1), a2), a3) und a4) 100 Gew.-% beträgt.

8. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) im wesentlichen ein lösliches, verzweigtes Acrylatcopolymerisat eingesetzt wird, welches erhältlich ist

a1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% eines Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

a2) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, eines carboxylgruppenhaltigen Monomeren,

a3) 8 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, hydroxylgruppenhaltiger Monomeren,

a4) 0 bis 80 Gew.-% weiterer polymerisierbarer Monomeren mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung und aus

a5) Monoisocyanaten mit einer tert. Aminogruppe im Molekül und aus

a6) cyclischen Carbonsäureanhydriden,

wobei die Summe von a1), a2), a3) und a4) 100 Gew.-% beträgt.

9. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) im wesentlichen ein lösliches, verzweigtes Acrylatcopolymerisat eingesetzt wird, welches erhältlich ist aus

b1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

b2) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, Monomeren mit einer Epoxidgruppe,

b3) 10 bis 91 Gew.-% weiterer Monomeren mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

wobei die Summe aus b1), b2) und b3) 100 Gew.-% beträgt.

10. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) im wesentlichen ein lösliches, verzweigtes Acrylatcopolymerisat eingesetzt wird, welches erhältlich ist aus

b1) mehr als 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen,

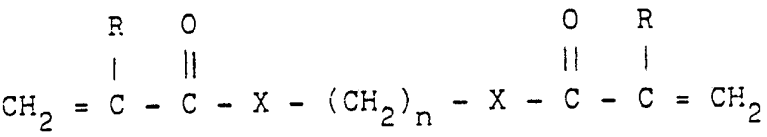
b2) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, Monomeren mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung und einer funktionellen Gruppe F,

b3) weiteren polymerisierbaren Monomeren,

b4) einer organischen Verbindung mit mindestens einer Epoxidgruppe und einer zur funktionellen Gruppe F der Monomeren aus b2) reaktiven Gruppe,

wobei die Summe von b1, b2) und b3) 100 Gew.-% beträgt.

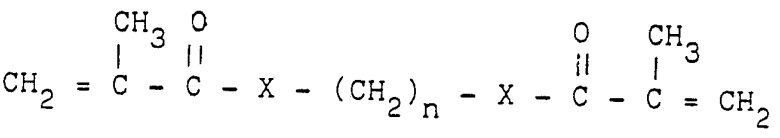
11. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, 5, 6, 7, 8, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a1) bzw. b1) der allgemeinen Formel



entspricht, in der bedeuten:

R = H oder CH_3
X = O, NR', S mit R' = H, Alkyl, Aryl
n = 2 bis 8.

12. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a1) der Formel



entspricht,

in der bedeuten:

X = O, NR, S mit R = H, Alkyl, Aryl
n = 2 bis 8

oder eine Divinylverbindung wie Divinylbenzol ist.

13. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, 5, 6, 7, 8, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a1) bzw. b1) ein Monomer mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen ist, wobei dieses Monomer ein Umsetzungsprodukt aus einer Carbonsäure mit einer polymerisierbaren Doppelbindung und Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat ist oder wobei dieses Monomer eine mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte Polycarbonsäure oder ungesättigte Monocarbonsäure ist oder wobei dieses Monomer ein Umsetzungsprodukt von Polyisocyanaten mit ungesättigten, polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Alkoholen oder Aminen ist.

14. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, 3, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Monomer zumindest anteilig (a2) β-Carboxyethylacrylat ist.

15. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, 3, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Monomer anteilig ein Monomer mit Phosphorsäuregruppen ist.

16. Härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren polymerisierbaren Monomeren mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung ausgewählt sind aus der Gruppe Styrol, Vinyltoluol, Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Alkoxyalkylacrylate und Aryloxyalkylacrylate und der entsprechenden Methacrylate, Ester der Malein-, Fumar-, Croton- und Dimethylacrylsäure.

17. Verfahren zur Herstellung der härtbaren Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit mindestens zwei Epoxidgruppen B) und das Aminoplastharz C) in organischem Lösungsmittel miteinander vermischt werden und diese Mischung vor der Verarbeitung mit dem COOH-Polymeren A) vermischt wird.

18. Überzugsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es die härtbare Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 16, ggf. Katalysatoren, organisches Lösungsmittel, ggf. Pigmente und übliche Hilfsstoffe und Additive enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 88/00249

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl.[4] C 08 L 33/02; C 08 L 33/14; C 09 D 3/81

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl.[4]	C 08 L; C 09 D

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
A	EP, A, 0103199 (UNION CARBIDE) 21 March 1984 see claims (cited in the application)	1,18
A	DE, B, 3022996 (BASF FARBEN & FASERN AG) 2 April 1981 see claims (cited in the application)	1,18

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"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.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
24 June 1988 (24.06.88)	12 July 1988 (12.07.88)
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 8800249 SA 21507

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 04/07/88
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0103199	21-03-84	JP-A- 59049211	21-03-84
		CA-A- 1221196	28-04-87
		US-A- 4711944	08-12-87
		DE-A- 3375921	14-04-88
DE-B- 3022996	02-04-81	EP-A,B 0042500	30-12-81
		JP-A- 57025367	10-02-82
		US-A- 4371667	01-02-83
		AT-B- E5418	15-12-83
		AT-B- 384233	12-10-87

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 88/00249

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 Cl 4 C 08 L 33/02; C 08 L 33/14; C 09 D 3/81

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int Cl 4	C 08 L; C 09 D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
A	EP, A, 0103199 (UNION CARBIDE) 21. März 1984 siehe Ansprüche in der Anmeldung erwähnt --	1,18
A	DE, B, 3022996 (BASF FARBEN & FASERN AG) 2. April 1981 siehe Ansprüche in der Anmeldung erwähnt --------	1,18

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"A" Veroffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veroffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Juni 1988	12 JUL 1988
Internationale Recherchenbehörde: Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten: P.C.G. VAN DER PUTTEN

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8800249
SA 21507

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 04/07/88
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0103199	21-03-84	JP-A- 59049211	21-03-84
		CA-A- 1221196	28-04-87
		US-A- 4711944	08-12-87
		DE-A- 3375921	14-04-88
DE-B- 3022996	02-04-81	EP-A,B 0042500	30-12-81
		JP-A- 57025367	10-02-82
		US-A- 4371667	01-02-83
		AT-B- E5418	15-12-83
		AT-B- 384233	12-10-87

EPO FORM P0473