



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2009 056 187 A1** 2010.07.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 056 187.0**

(22) Anmeldetag: **27.11.2009**

(43) Offenlegungstag: **15.07.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 63/42** (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

08170270.6 **28.11.2008** **EP**

(71) Anmelder:

BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:

**Reitsötter, Kinzebach & Partner GbR, 67059
Ludwigshafen**

(72) Erfinder:

**Poth, Ulrich, 48163 Münster, DE; Gumlich, Kai, Dr.,
68159 Mannheim, DE; Merten, Roland, 69469
Weinheim, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Polyesterharz auf Basis von 2-Propylheptansäureglycidester und/oder 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyesterharz und speziell ein Alkydharz, das 2-Propylheptansäureglycidester und/oder 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester eingebaut enthält, die Verwendung dieser Polyesterharze sowie ein Beschichtungsmittel, das ein solches Polyesterharz enthält.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyesterharz und speziell ein Alkydharz, das 2-Propylheptansäureglycidester und/oder 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester eingebaut enthält, die Verwendung dieser Polyesterharze sowie ein Beschichtungsmittel, das ein solches Polyesterharz enthält.

[0002] Alkydharze sind Polyesterharze, die mehrbasige Carbonsäuren, mehrwertige Alkohole (Polyole) und Monocarbonsäuren eingebaut enthalten. Sie sind immer noch eine der bedeutendsten Bindemittelklassen für die Herstellung von Lacken. Wesentlich für ihre Eigenschaften ist die Mitverwendung von Monocarbonsäuren bei ihrer Herstellung. Somit wird die Funktionalität der Polyole in-situ verringert, und es können höhermolekulare Produkte mit engerer Molmassenverteilung erhalten werden als bei entsprechenden Polyestern, zu deren Herstellung keine Monocarbonsäuren eingesetzt werden. Durch diese Monocarbonsäuremodifikation lässt sich im Allgemeinen eine bessere Löslichkeit in üblichen Lösungsmitteln, Flexibilisierung der resultierenden Filme und beim Einsatz mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren die Möglichkeit einer oxidativen Vernetzung erzielen. Der Begriff "modifizierte Alkydharze" bezeichnet Kunstharze, die neben den Bestandteilen Polycarbonsäure, Polyol und Monocarbonsäure weitere Bestandteile enthalten, z. B. Styrol, Acrylate, Polyamide, Urethane, Epoxide, Silicone.

[0003] Alkydharze sind z. B. beschrieben in Römpp-Lexikon "Lacke und Druckfarben", Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1998, S. 20–22.

[0004] Monocarbonsäuren mit sekundären und besonders mit tertiären Carboxylgruppen eignen sich weniger oder gar nicht zur in-situ-Verringerung der Funktionalität der Polyole. Es ist jedoch möglich, in einer Vorreaktion ein Syntheseäquivalent aus Polyol und Monocarbonsäure zu erzeugen, z. B. durch die Bildung von Glycidestern solcher Monocarbonsäuren. Als Bausteine der Alkydharze reagieren dann die Glycidester der Monocarbonsäuren mit den Polycarbonsäuren in einer Additionsreaktion, wobei eine Estergruppe und eine freie Hydroxylgruppe gebildet werden, wobei Letztere weiter verestert werden kann.

[0005] H. Wagner und H. F. Sarx beschreiben in Lackkunstharze, 5. Auflage, Carl Hanser Verlag, München (1971), S. 96–99 unter Anderem die Möglichkeit zur Herstellung ölfreier gesättigter Alkydharze aus Glycidestern synthetischer gesättigter Carbonsäuren.

[0006] Die US 6,277,497 beschreibt eine Beschichtungsmittel-Zusammensetzung, die als Bindemittel ein Polyesterpolyol enthält, das Endgruppen auf-

weist, die sich von einer Carbonsäure mit einem tertiären Kohlenstoffatom ableiten. Die Beschichtungsmittel zeichnen sich durch einen geringen Gehalt an flüchtigen organischen Bestandteilen (VOC) bei befriedigenden Viskositätseigenschaften aus. Zur Herstellung des Polyesterpolyols kann eine Polycarbonsäure mit einem Glycidylester der Carbonsäure mit tertiärem Kohlenstoffatom umgesetzt werden. Alternativ oder zusätzlich kann eine Polycarbonsäure mit Epichlorhydrin verestert und das resultierende Polyglycidylesterderivat mit einer Carbonsäure mit tertiärem Kohlenstoffatom oder einem Derivat davon umgesetzt werden.

[0007] Die EP 1754 737 A1 beschreibt Polyesterharze, die durch Umsetzung (a) eines Polyols, (b) einer mehrwertigen Carbonsäure oder eines Anhydrids davon und (c) einer Monoepoxidverbindung mit einem langkettigen Kohlenwasserstoffrest zu einem Polyesterpolyol und weitere Umsetzung mit (d) einer mehrwertigen Carbonsäure oder eines Anhydrids davon und/oder (e) einer Polyisocyanatverbindung, erhältlich sind. Sie eignen sich für thermisch härtbare Beschichtungsmittel auf Wasserbasis.

[0008] Die nicht vorveröffentlichte europäische Patentanmeldung 07111275.9 beschreibt C₁₀-Alkansäureglycidester und deren Verwendung zur Modifizierung von niedermolekularen und polymeren Verbindungen, wie Polyacrylaten. Ein Einsatz zur Herstellung von Alkydharzen ist nicht beschrieben.

[0009] Es besteht weiterhin Bedarf an Beschichtungsmitteln, die möglichst geringe Gehalte an flüchtigen organischen Bestandteilen (VOC) und speziell an Lösungsmitteln aufweisen. Dazu wird eine Verringerung der Lösungsviskosität angestrebt, um die Formulierung von Beschichtungsmitteln mit höheren Feststoffgehalten bei gleicher Viskosität zu ermöglichen.

[0010] Die Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch Polyesterharze auf Basis des 2-Propylheptansäureglycidesters und/oder des 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidesters.

[0011] Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher ein Polyesterharz A), das durch Polykondensation eines Gemischs erhältlich ist, das

- a) wenigstens ein Polyol,
- b) wenigstens eine Polycarbonsäure oder ein Derivat davon, und
- c) wenigstens einen Glycidester, der ausgewählt ist unter 2-Propylheptansäureglycidester, 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester und Mischungen davon

enthält.

[0012] Die erfindungsgemäßen Polyesterharze wei-

sen neben den für Alkydharze üblichen vorteilhaften Eigenschaften wenigstens einen der folgenden Vorteile auf:

- Ihre Lösungen haben eine geringe Viskosität und ermöglichen die Formulierung von Beschichtungsmitteln mit höherem Feststoffgehalt bei gleicher Viskosität wie die aus dem Stand der Technik bekannten Beschichtungsmittel.
- Durch das verbesserte Viskositätsverhalten bzw. die Möglichkeit von Formulierungen mit höheren Feststoffgehalten wird eine Reduktion der VOC-Werte bei der Applikation ermöglicht. Dies erfüllt eine wichtige aktuelle Anforderung des Lackmarktes nach umweltfreundlicheren Produkten.
- Sie ermöglichen eine bessere Pigment- und/oder Untergrundbenetzung.
- Beschichtungsmittel auf Basis der erfindungsgemäßen Polyesterharze verfügen über besseren Verlauf und/oder bessere Fülle.
- Sie ermöglichen eine bessere Flexibilität der gehärteten Filme im Wesentlichen ohne reduzierte Oberflächenhärte.
- Die gehärteten Filme zeichnen sich durch guten Glanz, Glanzerhalt und/oder Chemikalienbeständigkeit aus.

[0013] Bei den Polyolen a) handelt es sich um mehrwertige Alkohole, die wenigstens zwei, vorzugsweise wenigstens drei OH-Gruppen aufweisen. Bevorzugt enthält die Komponente a) wenigstens ein höherfunktionelles Polyol, das wenigstens drei OH Gruppen aufweist. Geeignete höherfunktionelle Polyole sind vorzugsweise ausgewählt unter Trimethylolpropan (TMP), Trimethylolethan (TME), Glycerin, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen, Ditrimehylolpropan, Dipentaerythrit, Diglycerin, Trishydroxyethylisocyanurat und Mischungen davon. In einer speziellen Ausführungsform besteht die Komponente a) nur aus höherfunktionellen Polyolen. In einer weiteren speziellen Ausführungsform enthält die Komponente a) wenigstens ein höherfunktionelles Polyol und wenigstens ein Diol. Geeignete Diole sind z. B. ausgewählt unter Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 2-Butyl-2-ethylpropanediol-1,3, Diethylenglykol, Diethylenglykol, höheren Polyetherdiolen, Dimethylolcyclohexan, und Mischungen davon.

[0014] Geeignete Verbindungen b) sind mehrwertige Carbonsäuren oder deren Anhydride, wie Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure, Pyromellithsäuredianhydrid, Tetrahydrophthalsäure, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid, Tricyclodecandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesocon-

säure, Citraconsäure, Dimerfettsäuren und Mischungen davon. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente b) ausschließlich ausgewählt unter Polycarbonsäuren der folgenden Klasse 1.

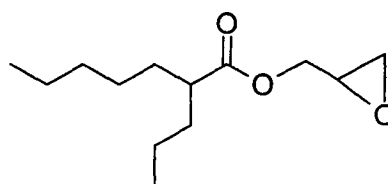
[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente b) zu mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, aus wenigstens einer Polycarbonsäure der folgenden Klasse 1. Nach dieser Ausführungsform besteht die Komponente b) zu höchstens 50 Gew.-%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, aus wenigstens einer Polycarbonsäure der folgenden Klasse 2. Nach dieser Ausführungsform kann die Komponente b) neben wenigstens einer Polycarbonsäure der Klasse 1 und gegebenenfalls wenigstens einer Polycarbonsäure der Klasse 2, zusätzlich noch bis zu höchstens 10 Gew.-% wenigstens einer Polycarbonsäure der Klasse 3 aufweisen.

[0016] Klasse 1: Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure, Pyromellithsäuredianhydrid, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid und Mischungen davon.

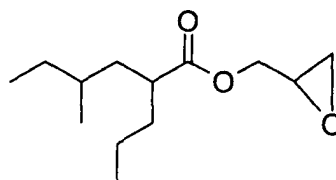
[0017] Klasse 2: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Mischungen davon.

[0018] Klasse 3: Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesoaconsäure, Citraconsäure und Mischungen davon.

[0019] Die Glycidester der Komponente c) sind ausgewählt unter 2-Propylheptansäureglycidester der Formel



4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester der Formel



oder einem Gemisch der beiden.

[0020] In einer ersten speziellen Ausführung besteht die Komponente c) ausschließlich aus 2-Propylheptansäureglycidester. In einer zweiten speziellen Ausführung umfasst die Komponente c) ein Gemisch

aus 2-Propylheptansäureglycidester und 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester.

[0021] 2-Propylheptansäureglycidester, 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester oder ein Gemisch der beiden kann leicht durch Dimerisierung von Pentenen und anschließende Oxidation gewonnen werden, wie es in der DE-A-102 39 134 beschrieben ist. Bei der Dimerisierung des Pentens entsteht im Allgemeinen ein Gemisch aus 2-Propylhepten und 4-Methyl-2-propylhexen. Das Gemisch kann aufgearbeitet werden und die reinen Verbindungen können dann zu den Carbonsäuren oxidiert und weiter verwendet werden. Es ist jedoch auch möglich, das Gemisch ohne Auftrennung der Alkene zu dem entsprechenden Carbonsäuregemisch zu oxidieren. Gegebenenfalls kann sich dann eine Auftrennung des Carbonsäuregemischs anschließen. Eine Auftrennung der Dimerisierungsprodukte des Pentens oder der Carbonsäuren ist vielfach jedoch nicht notwendig, da sich die Glycidester beider Carbonsäuren für eine Verwendungen im Rahmen dieser Erfindung eignen.

[0022] Bei der Herstellung der Carbonsäuren durch Dimerisierung von Pentenen und anschließende Oxidation können weitere Nebenprodukte entstehen, z. B. Ameisensäureester, wie Ameisensäure-1-propyl-hexylester oder Ameisensäure-3-methyl-1-propyl-pentylester, Nonanol, 6-Methyl-octan-4-ol Ameisensäure, etc. und Mischungen davon. Für viele Anwendungen ist eine Abtrennung dieser Nebenprodukte vor der Herstellung und weiteren Verwendung der Glycidester nicht notwendig.

[0023] Vorzugsweise enthalten die als Komponente c) eingesetzten Glycidester höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 10 Gew.-%, insbesondere höchstens 5 Gew.-% Nebenprodukte, bezogen auf das Gesamtgewicht aus 2-Propylheptansäureglycidester, 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester und Nebenprodukten.

[0024] Wenn als Komponente c) ein Gemisch aus 2-Propylheptansäure- und 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester eingesetzt wird, so enthält dieses beispielsweise

1 bis 99 Gew.-% 2-Propylheptansäureglycidester und 1 bis 99 Gew.-% 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester, wobei die Prozentangabe auf die Summe der beiden bezogen ist.

[0025] Besonders bevorzugt besteht das Gemisch aus 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80, Gew.-%, 2-Propylheptansäureglycidester und 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-%, 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester.

[0026] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Po-

lyesterharze werden die Verbindungen der Komponente c) vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polykondensation eingesetzten Komponenten (d. h. Komponenten a) bis e)), eingesetzt.

[0027] Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Glycidester c) kommen die im Folgenden beschriebenen Verfahren in Betracht, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0028] Die DE-A-2 107 084 beschreibt ein Verfahren der Umesterung von Carbonsäuremethylester mit Glycidylacetat oder -propionat mit Natriummethylat oder Ammoniumhydroxid als Katalysatoren; das entstehende Methylacetat wird abdestilliert.

[0029] Die DE-A-24 46 944 beschreibt eine Umsetzung von Carbonsäure mit einer siedenden Mischung aus Epichlorhydrin (2,5-facher molarer Überschuss) und Natriumcarbonat (0,5 Mol bzgl. der Säure). Im Wasserabscheider trennen sich Reaktionswasser und Epichlorhydrin. Epichlorhydrin wird zurückgeführt. Wenn das gesamte Wasser entfernt wurde, erfolgt die Zugabe von Triethylbenzylammoniumchlorid, danach wird bei 110 bis 115°C gerührt und nach Filtration (NaCl) destillativ aufgearbeitet.

[0030] Ein weiteres Verfahren ist die Veresterung von Carbonsäuren mit Glycidol mit Carbodiimiden (z. B. DCC) als Acylierungsreagenzien und Pyridinen (z. B. DMAP) als Katalysatoren gemäß EP-A-0697018. Harnstoff wird abfiltriert, der Katalysator wird mit einem sauren Ionentauscher entfernt.

[0031] Die US 5,036,154 beschreibt die mit Natriumwolframat katalysierte Epoxidierung von Allylestern mit 70%igem H₂O₂. Es handelt sich um eine 2-phasige Reaktion (Wasser/Toluol) mit Trioctylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator.

[0032] Die EP 1115714 beschreibt die Umsetzung von Neodecansäure mit einem ca. 4-fachen molaren Überschuss Epichlorhydrin in Gegenwart von Isopropanol (wassermischbarer Alkohol), Wasser und NaOH.

[0033] Gemäß WO 00/44836 wird aus 1 Mol 2-Ethylhexansäure und 2 Mol NaOH das Na-Salz der Säure in Toluol hergestellt. Entstehendes Wasser wird mit Hilfe des Toluols azeotrop abdestilliert. Bei 50°C werden 3 Mol Epichlorhydrin langsam zugegeben. Die Mischung wird zum Rückfluss erhitzt. Nach Reaktionsende wird das Epichlorhydrin abdestilliert und das Produkt unter vermindertem Druck destilliert.

[0034] Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Herstellung der als Komponente c) eingesetzten Glycidester umfasst folgende Verfahrensschritte a) bis c):

- a) 2-Propylheptansäure, 4-Methyl-2-propylhexansäure oder deren Gemische werden mit Epichlorhydrin in Gegenwart eines Chromsalzes umgesetzt,
- b) die erhaltene Hydroxyverbindung wird in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalihydroxids zum Glycidester umgesetzt, und
- c) das erhaltene Gemisch wird anschließend gegebenenfalls extraktiv aufgearbeitet.

[0035] Im Verfahrensschritt a) wird Epichlorhydrin vorzugsweise in Mengen von 0,9 bis 2 Mol, besonders bevorzugt in Mengen von 1 bis 1,5 Mol, bezogen auf 1 Mol Alkancarbonsäure eingesetzt. Bei dem Chromsalz kann es sich um ein beliebiges Salz des Chrom(II) oder Chrom(III) handeln, in Betracht kommen insbesondere Carbonsäuresalze (Alkanoate), z. B. Chrom(II)acetat oder Chrom(II)ethylhexanoat oder Chrom(II)hydroxide oder auch gemischte Anionen (Hydroxid und Alkanoat). Das Chromsalz wird vorzugsweise in Mengen von 0,0001 bis 0,01 Mol, besonders bevorzugt von 0,0005 bis 0,005 Mol, bezogen auf 1 Mol Alkancarbonsäure, eingesetzt. Die Umsetzung in Verfahrensschritt a) wird vorzugsweise bei Normaldruck (1 bar) und bei einer Temperatur von 30 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, durchgeführt. Bei der Umsetzung kann ein Lösemittel mitverwendet werden; im Allgemeinen ist aber ein Lösemittel nicht erforderlich. Die Umsetzung in Verfahrensschritt a) wird dabei vorzugsweise durch Gaschromatographie überwacht; vorzugsweise erfolgt eine vollständige Umsetzung der Alkancarbonsäure zur Hydroxyverbindung. Verfahrensschritt b) schließt sich vorzugsweise direkt an Verfahrensschritt a) an, ohne dass eine Aufarbeitung nach Abschluss der Umsetzung in Verfahrensschritt a) erfolgt. Bei dem Alkali- oder Erdalkalihydroxid kann es sich um ein beliebiges Hydroxid, vorzugsweise um ein Alkalihydroxid, wie NaOH oder KOH, handeln. Das Alkali- oder Erdalkalihydroxid wird vorzugsweise in Mengen von 1 bis 2 Mol, bezogen auf 1 Mol der in Verfahrensschritt a) erhaltenen Hydroxyverbindung, eingesetzt, die molare Menge entspricht dabei vorzugsweise der eingesetzten Menge der Alkancarbonsäure, da in Verfahrensschritt a) vorzugsweise eine vollständige Umsetzung erfolgt. Die Umsetzung in Verfahrensschritt b) wird vorzugsweise ebenfalls bei Normaldruck (1 bar) und bei einer Temperatur von 30 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 80°C durchgeführt. Die Zutropfgeschwindigkeit wird vorzugsweise so gewählt, dass die Temperatur im gewählten Bereich bleibt, nach Beendigung der Zugabe des Alkali- oder Erdalkalihydroxids wird vorzugsweise noch einige Zeit, z. B. zwei Stunden, gerührt. Eine Kontrolle der Umsetzung kann vorzugsweise gaschromatographisch erfolgen. Anschließend erfolgt vorzugsweise eine extraktive Aufarbeitung des nach Verfahrensschritt b) erhaltenen Gemischs. Besonders bevorzugt erfolgt eine extraktive Aufarbeitung mit Wasser. Die erhaltene wässrige Phase und organische Phase werden getrennt und die organi-

sche Phase getrocknet, vorzugsweise durch Zugabe eines Trockenmittels wie Natriumsulfat. Die Glycidester oder deren Gemische können bei diesem Verfahren in großer Reinheit und Ausbeute erhalten werden.

[0036] In einer speziellen Ausführung weist das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterharze eingesetzte Gemisch zusätzlich als Komponente d) wenigstens eine Hydroxycarbonsäure oder ein Derivat davon auf. Die Verbindungen der Komponente d) unterscheiden sich dabei von den Polycarbonsäuren b). Geeignet sind z. B. ϵ -Caprolacton, Hydroxypivalinsäure, Dimethylolpropionsäure, Ricinolfettsäure, Hydroxystearinsäure und Mischungen davon.

[0037] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterharze A), werden die Verbindungen der Komponente d) vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polykondensation eingesetzten Komponenten (d. h. Komponenten a) bis e)) eingesetzt. Wenn die Komponente d) eingesetzt wird, dann z. B. in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polykondensation eingesetzten Komponenten (d. h. Komponenten a) bis e)).

[0038] In einer speziellen Ausführung weist das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterharze eingesetzte Gemisch zusätzlich als Komponente e) wenigstens eine Monocarbonsäure oder ein Derivat davon auf, welches von der Komponente c) verschieden ist. Dazu zählen ganz allgemein gesättigte oder einfach oder mehrfach ungesättigte Monocarbonsäuren. Die Monocarbonsäuren können lineare, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste aufweisen. Bevorzugt sind C_8 - bis C_{32} -Monocarbonsäuren, speziell C_{10} - bis C_{22} -Monocarbonsäuren.

[0039] Geeignet als Komponente e) sind z. B. natürlich vorkommende Fettsäuren, die als Öle oder Fette in Form von Triglyceriden vorliegen. Sie können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterharze durch Polykondensation in Form der freien Fettsäure oder eines Derivats, speziell in Form eines Triglycerids, eingesetzt werden. Derartige Fettsäurederivate werden dementsprechend auch als Ölkomponente bezeichnet. Beispiele für Ölkomponenten sind trocknende Öle (wie Leinöl), halbtrocknende Öle (wie Soja-Öl) und nicht-trocknende Öle (wie Rizinusöl).

[0040] Geeignet als Komponente e) sind weiterhin synthetische langkettige Monocarbonsäuren, cyclische Monocarbonsäuren, Harzsäuren, Kochsche Säure (Versatic®-Säure), etc.

[0041] Die Verbindungen der Komponente e) sind

vorzugsweise ausgewählt unter Fettsäuren aus Leinöl, Sojaöl, Baumwollsaatöl, Sonnenblumenöl, Safloröl, Rizinusöl, Fischölen, Kokosfett, Palmkernöl, Rapsöl, Oiticicaöl, Holzöl, Ricinenöl, Tallöl, und Derivaten und Mischungen davon. Geeignete Derivate sind die Mono-, Di- und speziell Triglyceride. Die Verbindungen der Komponente e) sind vorzugsweise ausgewählt unter Pelargonsäure, Isooctansäure, Isononansäure, Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Abietinsäure, Lävopimarsäure, Versatic®-Säure und Mischungen davon.

[0042] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterharze A), werden die Verbindungen der Komponente e) vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 50 Mol-%, besonders bevorzugt 0 bis 25 Mol-%, insbesondere 0 bis 10 Mol-%, bezogen auf Mol OH-Gruppen der Polyolkomponente a), eingesetzt. Wenn die Komponente e) eingesetzt wird, dann z. B. in einer Menge von 0,5 bis 50 Mol-%, bevorzugt 1 bis 25 Mol-%, insbesondere 1,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf Mol OH-Gruppen der Polyolkomponente a).

[0043] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterharze A) kann durch Polykondensation (Veresterung) in an sich bekannter Weise erfolgen. Geeignete Verfahren sind z. B. in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, 4. Auflage (1980), Band 19, Seiten 61 ff. oder in H. Wagner und H. F. Sarx, "Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag, München (1971), Seiten 86–152, ausführlich beschrieben.

[0044] Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Inertgases, z. B. Stickstoff, Helium oder Argon.

[0045] Die Polykondensation kann gegebenenfalls in Gegenwart einer katalytischen Menge eines üblichen Veresterungskatalysators erfolgen. Dazu zählen z. B. Säuren, Basen, Salze davon oder Übergangsmetallverbindungen. Geeignet als Veresterungskatalysatoren sind Phosphor(I)-Verbindungen, wie Phosphinsäure (unterphosphorige Säure) oder Salze der Phosphor(I)-säure (Phosphinate, Hypophosphite). Geeignet als Veresterungskatalysatoren sind weiterhin Titanate, bevorzugt Tetraalkylorthotitanate, insbesondere Tetraisopropyltitanat und Tetra-butyltitanat.

[0046] Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von etwa 100 bis 300°C, besonders bevorzugt im Bereich von 120 bis 260°C.

[0047] In einer speziellen Ausführung erfolgt die Polykondensation im Sinne einer Schmelzkondensation. Die Schmelzkondensation kann ein- oder mehrstufig erfolgen, bevorzugt ist eine einstufige Schmelzkondensation. Unter einstufig wird dabei

verstanden, dass alle zur Herstellung des Polyesterharzes eingesetzten Komponenten a) bis c) und, falls vorhanden, d) und/oder e) bereits zu Beginn der Polykondensation zugegen sind. Davon sind auch Verfahren umfasst, bei denen die Umsetzung z. B. unter kontinuierlicher oder stufenweiser Erhöhung der Temperatur erfolgt.

[0048] Beim Einsatz von Carbonsäureanhydriden in der Polykondensation (wie z. B. von Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, etc. als Komponente b)) erfolgt die Umsetzung vorzugsweise unter stufenweiser Erhöhung der Temperatur im Verlauf der Polykondensation. Nach dieser Ausführung werden zunächst zumindest ein Teil der Glycidester der Komponente c) und zumindest ein Teil der Anhydride b) in einer Additionsreaktion miteinander umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt dann zunächst vorzugsweise bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 100 bis 180°C. Somit wird eine unkontrollierte Umsetzung aufgrund der bei der exothermen Additionsreaktion entstehenden Reaktionswärme vermieden. Die weitere Umsetzung erfolgt dann unter Erwärmen auf eine Temperatur von etwa 180 bis 300°C, besonders bevorzugt 180 bis 260°C, unter Wasserabspaltung.

[0049] Vorzugsweise wird zur Schmelzkondensation ein Schleppmittel, wie Toluol oder Xylol, eingesetzt. Die Menge des Schleppmittels beträgt dann vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-Teile, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Schmelzkondensation eingesetzten Komponente a) bis e).

[0050] Die Steuerung der Hydroxylzahl und der Säurezahl der erfindungsgemäßen Polyesterharze kann über die Art der eingesetzten Edukte (speziell ihre Hydroxyl- und Carbonsäureäquivalente), die Stöchiometrie der eingesetzten Edukte und/oder die Reaktionsdauer der Polykondensation erfolgen. So wird in der Regel die Polykondensation so lange unter analytischer Kontrolle durchgeführt, bis die angestrebten Werte für die Hydroxyl- und Säurezahl erreicht sind. Das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Polyesterharze kann analytisch, z. B. mittels GPC, bestimmt werden.

[0051] Die erfindungsgemäßen Polyesterpolyole sind im Allgemeinen feste, farblose oder leicht gefärbte, klare Harze. Sie sind im Allgemeinen in inerten Lacklösungsmitteln wie beispielsweise Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, Xylol, Solvent Naphtha, oder höheren Alkylbenzolen; Estern wie Ethylacetat, Butylacetat, Ethoxypropylacetat, Ethoxyethylpropionat; Ketonen wie Methylethylketon oder Methylisobutylketon oder Gemischen aus zwei oder mehr als zwei dieser Lacklösungsmittel löslich.

[0052] Die Viskositäten von Polyestern, speziell in Form von Lösungen in einem geeigneten Lösungs-

mittel (Lösungviskosität), werden generell neben den zu ihrer Herstellung eingesetzten Bausteinen von deren mittlerer Molmasse und deren Verzweigungsgrad beeinflusst. Die Lösungviskositäten der erfindungsgemäßen Polyester A) liegen signifikant niedriger als die von Polyestern aus vergleichbaren Bausteinen, vergleichbarer mittlerer Molmasse und vergleichbarem Verzweigungsgrad aber ohne Glycidester. Daraus resultiert die Möglichkeit, mit den erfindungsgemäßen Polyestern A) besonders festkörperreiche Lacke herzustellen. Dabei zeigen Polyester auf Basis des 2-Propylheptansäureglycidesters und/oder 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidesters überraschenderweise auch niedrigere Viskositäten im Vergleich zu solchen, die aus dem bekannten Glycidester der Neodecansäure hergestellt werden (siehe Beispiele und Vergleichsbeispiele). Dieser Unterschied ist besonders signifikant, wenn man relativ unpolare Lösemittel, wie Kohlenwasserstoffe, verwendet. Kohlenwasserstoffe sind unter Anderem bevorzugt, da sie kostengünstiger sind als andere Lösemittel.

[0053] Die erfindungsgemäßen Polyesterharze weisen vorzugsweise z. B. als 70%ige Lösung in Aromatic 100 (aromatisches Lösemittel mit einem Siedebereich von 158 bis 172°C bei 1013 hPa) eine Viskosität von 400 bis 20000 mPas, besonders bevorzugt von 400 bis 4000 mPas, bestimmt nach ISO 291 bei 23°C in einem Kegel-Platte-Viskosimeter, auf.

[0054] Die erfindungsgemäßen Polyesterharze weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 550 bis 10000 g/mol auf.

[0055] Die erfindungsgemäßen Polyesterharze weisen vorzugsweise eine Jodfarbzahl (bestimmt nach DIN 6162) von höchstens 20, besonders bevorzugt von höchstens 15, auf.

[0056] Die erfindungsgemäßen Polyesterharze weisen vorzugsweise eine OH-Zahl (bestimmt nach DIN 53240) im Bereich von 5 bis 300 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 10 bis 180 mg KOH/g, auf. Erfindungsgemäße Polyesterharze, die in Kombination mit wenigstens einem Vernetzer eingesetzt werden, der zur Reaktion mit OH-Gruppen befähigt ist, weisen vorzugsweise eine OH-Zahl (bestimmt nach DIN 53240) im Bereich von 70 bis 300 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 75 bis 180 mg KOH/g, speziell von 80 bis 150 mg KOH/g, auf.

[0057] Die erfindungsgemäßen Polyesterharze weisen vorzugsweise eine Säurezahl (bestimmt nach DIN 53402, ISO 2114) im Bereich von 0 bis 80 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 5 bis 70 mg KOH/g, auf. Erfindungsgemäße Polyesterharze, die in Beschichtungsmitteln eingesetzt werden, die wenigstens ein organisches Lösungsmittel aufweisen, weisen vorzugsweise eine Säurezahl (bestimmt nach

DIN 53402, ISO 2114) im Bereich von 0 bis 30 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 0 bis 25 mg KOH/g, auf. Erfindungsgemäße Polyesterharze, die in wasser verdünnbaren Beschichtungsmitteln eingesetzt werden, weisen vorzugsweise eine Säurezahl (bestimmt nach DIN 53402, ISO 2114) im Bereich von 31 bis 80 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 35 bis 70 mg KOH/g, speziell von 40 bis 65 mg KOH/g, auf.

[0058] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Beschichtungsmittel, das wenigstens ein Polyesterharz A), wie zuvor definiert, enthält.

[0059] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können sowohl ausschließlich durch physikalische Trocknung als auch zusätzlich durch Vernetzung Filme bilden. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können somit in physikalisch trocknender, selbstvernetzender oder vernetzbarer Form vorliegen. Das heißt, dass die Beschichtungsmittel wenigstens ein Polyesterharz A) und gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Bindemittel enthalten, die physikalisch trocknend, selbstvernetzend oder vernetzbar sind. Möglich ist auch der Einsatz von mehreren Bindemitteln, die auf unterschiedlichem Wege Beschichtungsfilme bilden bzw. härten/vernetzen.

[0060] In den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln können die Polyesterharze A) in Kombination mit wenigstens einer weiteren Lackkomponente enthalten sein. Dazu zählen Bindemittelkomponenten B), die selbst zur Filmbildung befähigt sind oder gemeinsam mit den Polyesterharzen A) verfilmen. Die Bindemittelkomponente B) ist vorzugsweise ausgewählt unter von den Polyesterharzen A) verschiedenen polymeren Bindemitteln, Vernetzungsmitteln, von Vernetzungsmitteln verschiedenen Reaktivverdünnern und Mischungen davon.

[0061] Bei physikalisch trocknenden Beschichtungsmitteln bildet das Bindemittel beim Trocknen einen Polymerfilm aus, ohne dass eine nennenswerte Vernetzung der Polymerketten untereinander eintritt. Bei selbstvernetzenden Beschichtungsmitteln weisen die Polymerketten des Bindemittels komplementäre funktionelle Gruppen auf, die befähigt sind, miteinander unter Bindungsbildung, d. h. Vernetzung, zu reagieren. Die Selbstvernetzung erfolgt beim Trocknen der Beschichtung, gegebenenfalls durch Einwirkung von erhöhten Temperaturen und/oder von aktinischer Strahlung. Bei vernetzbaren Beschichtungsmitteln weisen die Polymerketten des Bindemittels funktionelle Gruppen auf, die mit den funktionellen Gruppen eines Vernetzungsmittels komplementär sind. Bindemittel und Vernetzungsmittel sind dann befähigt, miteinander durch eine kovalente Wechselwirkung (d. h. unter Ausbildung kovalenter Bindungen) oder nicht kovalente Wechselwirkung (d. h. z. B. ionische Wechselwirkung, wie Salzbindung) zu vernetzen. Bindemittel, die mit aktinischer Strahlung (z.

B. UV-Strahlung) vernetzbar oder thermisch vernetzbar sind, weisen funktionelle Gruppen auf, die mit einem Vernetzungsmittel unter Anwendung von aktinischer Strahlung oder erhöhter Temperatur unter Bindungsbildung reagieren und so eine Vernetzung bewirken. Bindemittel, die unter kombinierter Anwendung von aktinischer Strahlung und Wärme vernetzen, werden auch als Dual-Cure-Bindemittel bezeichnet. Als Bindemittelkomponente B) geeignete polymere Bindemittel weisen im Allgemeinen ein höheres Molekulargewicht auf als Vernetzungsmittel und Reaktivverdünner. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der polymeren Bindemittel liegt typischerweise in einem Bereich von 500 bis 2000000 Dalton, wie 500 bis 1000000 Dalton, speziell 1000 bis 100000 Dalton.

[0062] Für nur physikalisch trocknende Beschichtungsmittel sind die weiteren Bindemittel B), die – bei ausreichender Verträglichkeit – mit den erfindungsgemäßen Polyestern A) kombiniert werden, bevorzugt höhermolekulare Polymere aus den Polymerklassen der Celluloseester, wie Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Cellulosenitrat; Polyvinylverbindungen, wie Polyvinylester, Polyvinylether, Polyvinylacetale, PVC und seine Mischpolymerisate; fluorhaltige Polymere und deren Mischpolymerisate; Kautschukderivate wie Cyclokautschuk und Chlorkautschuk, und Polystyrol und seine Mischpolymerisate. Es können auch Mischungen der genannten Bindemittel B) verwendet werden. Die nur physikalisch trocknenden Beschichtungsmittel können weitere Bindemittelkomponenten enthalten, wie Aldehydharze, Ketonharze und Xylol-Formaldehydharze. Die erfindungsgemäßen Polyester A) tragen in diesen Kombinationen zur Plastifizierung, Pigmentbenetzung, Anhebung des Verarbeitungsfestkörpers, Verbesserung von Verlauf und Glanz bei.

[0063] Für vernetzbare Beschichtungsmittel sind die weiteren Bindemittel B) vorzugsweise solche, die mit den verbliebenen Hydroxylgruppen und gegebenenfalls vorhandenen Carboxylgruppen der erfindungsgemäßen Polyester A) reagieren können. Solche Vernetzer sind z. B. Aminoharze, wie Melaminharze, Harnstoffharze, Benzoguanaminharze, Carbamatharze, Glycolurile; oder Polyisocyanataddukte mit freien Isocyanatgruppen oder verkappten Isocyanatgruppen; Phenolharze, wie Resole; Epoxidharze; reaktionsfähige Siloxane mit Hydroxyl- oder Alkoxygruppen; polymere Titansäureester. Die Vernetzung kann bei Raumtemperatur ablaufen, was die Formulierung von Zweikomponentenlack-Systemen erfordert, oder bei höherer Temperatur und/oder durch den Einfluss von Katalysatoren.

[0064] Die erfindungsgemäßen Polyester A) können, wie erwähnt, in Beschichtungsmitteln auch mit weiteren Bindemitteln B) kombiniert werden, die ihrerseits vernetzen können. Solche Bindemittel kön-

nen selbst vernetzend sein, wenn sie komplementäre reaktionsfähige Gruppen enthalten, oder wenn sie aufgrund eines Gehalts an reaktionsfähigen ungesättigten Gruppen durch höhere Temperatur oder durch den Einfluss aktinischer Strahlung z. B. UV-Strahlung vernetzen. Zu solchen selbstvernetzenden Systemen zählen auch Polymere, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Derartige Polymere sind dem Fachmann bekannt, z. B. aus P. K. T. Oldring (Herausgeber), Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulations for Coatings and Paints, Vol. II, SITA Technology, London, 1991, S. 37–206, sowie aus der darin zitierten Literatur und im Handel erhältlich. Dabei handelt es sich z. B. um Polyether(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate, Silicon(meth)acrylate, Epoxy(meth)acrylate, Melamin(meth)acrylate, (Meth)acrylat-modifizierte Polyurethane und (Meth)acrylat-modifizierte Copolymerisate auf der Basis von (Meth)acrylsäureestern.

[0065] Vernetzbare weitere Bindemittel B) können aber auch mit den oben genannten Vernetzern für die erfindungsgemäßen Polyester A) vernetzen und dann gemeinsam mit diesen reagieren und verfilmen. Solche Bindemittel sind z. B. andere Polyester, Alkydharze, Acrylharze, Epoxidharze, Epoxidester, Polyurethane, Polyether, partiell verseifte Polyvinylester, PVC-Mischpolymerisate, Styrolcopolymere, die alle entsprechende reaktionsfähige Gruppen enthalten.

[0066] Außerdem ist es möglich, mit den erfindungsgemäßen Polyestern A) und vernetzbaren weiteren Bindemitteln B) unterschiedliche Vernetzungsreaktionen bei der Verfilmung durchzuführen. Wie erwähnt, werden z. B. Bindemittelkombinationen unter kombinierter Anwendung von Wärme und aktinischer Strahlung als Dual-Cure-Systeme bezeichnet.

[0067] Wenn die erfindungsgemäßen Polyester A) ausreichende Anteile an mehrfach ungesättigten Fettsäuren der Komponente e) enthalten, können damit oxidativ vernetzende Beschichtungsstoffe hergestellt werden. Die oxidative Vernetzung findet bei Umgebungstemperatur oder bei erhöhter Temperatur statt und wird über Trockenstoffe katalysiert. Solche Bindemittel können als Kombinationspartner weitere Bindemittel B) enthalten, wie z. B. andere oxidativ vernetzende Alkydharze, Epoxidester mit ungesättigten Fettsäuren, Naturharze, modifizierte Naturharze, harzsäuremodifizierte Phenolharze, so genannte trocknende Öle und modifizierte Öle und Kautschukderivate.

[0068] Die erfindungsgemäßen Polyester A) können aber auch Bausteine für weitere Bindemittel sein: Die erfindungsgemäßen Polyester A) können Segmente in Polyurethanen und Polyharnstoffen bilden, indem sie mit Polyisocyanaten umgesetzt werden,

die weiterhin gegebenenfalls mit Polyolen und/oder Polyaminen reagieren, wobei Bindemittel für Beschichtungsmittel entstehen. Diese Polyurethane und Polyharnstoffe können Filme bevorzugt durch physikalische Trocknung bilden, es gibt aber auch vernetzende Produkte. In einer besonderen Ausführung sind solche Polyurethane bzw. Polyharnstoffe wasserverdünnbar.

[0069] Die erfindungsgemäßen Polyester A) können an ihren überschüssigen Hydroxylgruppen oder Carboxylgruppen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure als auch mit deren Derivaten (Anhydride) oder ihren Estern, insbesondere den Hydroxyalkylestern, umgesetzt werden. Es ist auch möglich, aus den erfindungsgemäßen Polyestern A) zusammen mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten oder Hydroxyalkylvinylethern und Polyisocyanaten Polyurethane mit ungesättigten Gruppen herzustellen. Diese Polyester(meth)acrylate oder Polyurethan(meth)acrylate können durch den Einfluss von Temperatur oder aktive Strahlung (UV-Strahlung) unter Verwendung geeigneter Initiatoren und Beschleuniger vernetzen.

[0070] Solche Bindemittel werden mit Reaktivverdünnern kombiniert. Reaktivverdünner sind niedermolekulare, flüssige Verbindungen, die wenigstens eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen. Eine Übersicht über Reaktivverdünner findet man z. B. in J. P. Fouassier (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Elsevier Science Publisher Ltd., 1993, Vol. 1, S. 237–240. Beispiele für derartige Reaktivverdünner sind Acrylsäureester wie Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Octandioldiacrylat, Dekandioldiacrylat, Cyclohexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythritetraacrylat, Dipentaerythrit-penta/hexaacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure und die unter den Laromer[®]-Marken der BASF SE verkauften Produkte LR 8887, PO 33F, LR 8967 und LR 8982. Weitere Reaktivverdünner sind auch Vinylether wie z. B. Butandiolmono- und -divinylether, Cyclohexylvinylether, Divinylether von Di- und Triethylenglykol und Vinylester wie z. B. Adipinsäuredivinylester. Reaktivverdünner wirken zunächst als Lösemittel für das Erreichen einer günstigen Verarbeitungsviskosität. Da sie aber dann gemeinsam mit dem Bindemittel reagieren und den Film bilden, wird eine Lösungsmittel-emission weitgehend vermieden. Die erfindungsgemäßen Polyester A) tragen in solchen Systemen zur Verbesserung von Verträglichkeit, Löslichkeit, Benetzung, Haftung, Verlauf und Glanz bei.

[0071] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können zusätzlich zu wenigstens einem Polyesterharz A) und gegebenenfalls wenigstens einer Bindemittelkomponente B) noch wenigstens einen Zusatzstoff C) enthalten.

[0072] Die Zusatzstoffe C) sind vorzugsweise ausgewählt unter Pigmenten, Farbstoffen, Nanopartikeln, Füllstoffen, Verlaufshilfsmitteln, Weichmachern, Bioziden, Entschäumern, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Slipadditiven, Emulgatoren, Schutzkolloiden, Netzmitteln, Entlüftungsmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Haftvermittlern, Vernetzungskatalysatoren, Photoinitiatoren, radikalbildenden Initiatoren, Polymerisationsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, rheologiomodifizierenden Additiven, Frostschutzmitteln, Flammschutzmitteln, etc. und Mischungen davon. Sie sind jeweils in den hierfür typischen Mengen enthalten.

[0073] Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann wenigstens ein Pigment als Zusatzstoff C) enthalten. Geeignet sind prinzipiell anorganische Pigmente, organische Pigmente und Mischungen davon. Bei den Pigmenten kann es sich um farbgebende Pigmente, effektgebende Pigmente, transparente Pigmente oder Mischungen davon handeln.

[0074] Geeignete anorganische Pigmente sind z. B. Weißpigmente wie Titandioxid, vorzugsweise in der Rutilform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontrioxid, Lithopone (Zinksulfid + Bariumsulfat) oder farbige Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Ruß, Graphit, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramarin, Manganschwartz, Antimonschwartz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün. Geeignete organische Farbpigmente können aus verschiedensten Farbstoffklassen mit unterschiedlichen Chromophoren stammen, beispielsweise Anthrachinonfarbstoffe, Monoazo- und Diazofarbstoffe, Indigo und indigoide Farbstoffe, Chinophthalone, Methin- und Azamethinfarbstoffe, Naphthalimidfarbstoffe, Naphthochinonfarbstoffe, Nitrofarbstoffe, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente, etc. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente C) sind Indanthrenblau, Chromophthalrot, Irgazinorange und Helioengrün.

[0075] Als Effektpigmente C) können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen gemäß DE-A-36 36 183, chromatierte Aluminiumbronzen und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie z. B. Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Geeignet sind auch synthetische Weißpigmente mit Luftpfeinschlüssen zur Erhöhung der Lichtstreuung, wie die Rhopaque[®]-Dispersionen. Weitere Beispiele geeigneter Effektpigmente gehen aus Römp-lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 176, hervor.

[0076] Der Anteil der Pigmente C) an dem Beschichtungsmittel kann sehr breit variieren. Vorteilhafterweise liegt der Anteil bei 1 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis

85 Gew.-% und insbesondere 4 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels.

[0077] Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann als Zusatzstoff C) auch wenigstens einen Farbstoff enthalten. Dabei kann es sich z. B. um dafür übliche molekulardispers lösliche Farbstoffe oder Solvent-Farbstoff handeln.

[0078] Geeignete Füllstoffe C) sind organische und anorganische Füllstoffe, z. B. Alumosilicate, wie Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalicarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate, wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. Geeignete organische Füllstoffe sind z. B. Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. In Anstrichmitteln werden naturgemäß feinteilige Füllstoffe bevorzugt. Die Füllstoffe können als Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich auch Füllstoffmischungen besonders bewährt, z. B. Calciumcarbonat/Kaolin, Calciumcarbonat/Talkum. Ergänzend wird auf Römpp-Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., "Füllstoffe", verwiesen.

[0079] Der Anteil der Füllstoffe C) an dem Beschichtungsmittel beträgt vorzugsweise 0 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 1 bis 75 Gew.-% und speziell 4 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels.

[0080] Geeignete Verlaufshilfsmittel sind z. B. modifizierte Silikonöle wie die Byk[®]-Marken der Firma Altans-Byk oder hochmolekulare Polyacrylate, wie die Resiflow[®]-Marken der Firma Worlée.

[0081] Als Zusatzstoff C) geeignete UV-Stabilisatoren (Lichtschutzmittel) sind z. B. 4;4-Diarylbutadiene, Zimtsäureester, Triazole, Triazine, Benzophenone, Diphenylcyanacrylate, Oxamide (Oxalsäurediamide), Oxanilide, etc. Geeignete sterisch gehinderte Amine, sind z. B. 2,2,6,6,-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivate, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacinat. UV-Stabilisatoren werden üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-% und vorzugsweise von 0,5 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt.

[0082] Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann als Zusatzstoff C) auch wenigstens einen Emulgator enthalten. Geeignet sind prinzipiell anionische, nichtionische und kationische Emulgatoren. Geeignete und bevorzugte Emulgatoren sind im Folgenden bei wässrigen Beschichtungsmitteln näher beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Sofern die

erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel wenigstens einen Emulgator enthalten, beträgt deren Anteil üblicherweise 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels.

[0083] Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann als Zusatzstoff C) auch wenigstens ein Schutzkolloid enthalten. Geeignete Schutzkolloide sind im Folgenden bei wässrigen Beschichtungsmitteln näher beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

[0084] Geeignete Netzmittel C) sind z. B. Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane.

[0085] Geeignete filmbildende Hilfsmittel C) sind z. B. Cellulosederivate.

[0086] Selbstvernetzende oder vernetzbare Beschichtungsmittel können als Hilfsmittel C) wenigstens einen Katalysator enthalten, welcher die jeweilige Vernetzungsreaktion fördert (Vernetzungskatalysator). Dazu zählen z. B. Säuren, wie p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure sowie die Salze davon, wie z. B. die Ammoniumsalze. Typische Katalysatoren für Beschichtungsmittel, die wenigstens ein Polyisocyanat enthalten, sind zinnorganische Verbindungen, wie Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnoxid, Zinnoctoat, sowie tertiäre Amine und deren Ammoniumsalze, wie Triethylamin, Dimethylbenzylamin, Dimethylethanolamin, Benzoyltrimethylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumiodid, etc.

[0087] Vernetzungskatalysatoren C) werden üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels eingesetzt.

[0088] UV-härtbare Beschichtungsmittel enthalten in der Regel 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% wenigstens eines Photoinitiators C), der die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen initiieren kann. Hierzu zählen z. B. Benzophenon und Benzophenonderivate, wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorobenzophenon, Michlers Keton, Anthron, Acetophenonderivate, wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Benzoinether, wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-(4-methyl-thio-phenyl)-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinon und seine Derivate, wie (-Methylanthrachinon und tert.-Butylanthrachinon, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphinat und Bisacylphosphinoxide. Derartige Initiatoren sind beispielsweise die im Handel un-

ter den Marken Irgacure® 184, Darocure® 1173 der Firma Ciba Geigy, Genocure® der Firma Rahn oder Lucirin® TPO der Firma BASF SE erhältlichen Produkte.

[0089] Beschichtungsmittel auf Basis von Polymeren, die ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, können als Zusatzstoff C) wenigstens einen radikalbildenden Initiator enthalten, der bei Einwirkung erhöhter Temperatur eine Polymerisation dieser Gruppen und damit eine radikalische Vernetzung bewirkt. Dazu zählen thermolabile radikalische Initiatoren, wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxidcarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether.

[0090] Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann als Zusatzstoff C) auch wenigstens ein rheologiesteuernendes Additiv enthalten. Geeignete rheologiesteuernende Additive sind z. B. in WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 beschrieben. Geeignet sind auch vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate, vorzugsweise Smektite, insbesondere Montmorillonite und Hectorite, wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs, Kieselsäuren wie Aerosile, oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, vernetzte Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte Polyacrylate; oder assoziative Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis, wie sie im Römp-Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Verdickungsmittel", S. 599–600, und in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, S. 51–59 und 65, beschrieben werden.

[0091] Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

[0092] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können sowohl lösungsmittelbasiert als auch wässrig sein. Lösungsmittelbasiert heißt in diesem Zusammenhang, dass die flüchtigen Bestandteile des Beschichtungsmittels im Wesentlichen, d. h. zu wenigstens 51 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 60 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile insgesamt, organische Lösungsmittel (falls vorhanden einschließlich Reaktivverdünnern), enthalten. Wasserbasiert heißt in diesem Zusammenhang, dass die

flüchtigen Bestandteile des Beschichtungsmittels im Wesentlichen, d. h. zu wenigstens 51 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere zu wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf die flüchtigen Bestandteile insgesamt, Wasser enthalten. Beschichtungsmittel bestehen prinzipiell aus flüchtigen und nichtflüchtigen Bestandteilen. Die Bestimmung des nichtflüchtigen Anteils der Beschichtungsmittel kann nach DIN EN ISO 3251 mit folgenden Prüfbedingungen erfolgen: Einwaage von $(1 \pm 0,1)$ g, dann 24 Stunden Trocknung bei 23°C, danach (entsprechend DIN EN ISO 3251 Anhang B1) 1 Stunde bei 105°C. Der flüchtige Anteil ergibt sich aus der Differenz von Gesamtmasse und nichtflüchtigem Anteil.

[0093] Im Unterschied zu lösungsmittelbasierten Beschichtungsmitteln weisen die wässrigen Beschichtungsmittel als Lösungsmittel im Wesentlichen Wasser und keine oder nur geringe Mengen an organischen Lösungsmitteln auf. In den wässrigen Beschichtungsmitteln beträgt der Anteil an organischen Lösungsmitteln bevorzugt höchstens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% und insbesondere höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der in dem Beschichtungsmittel enthaltenen flüchtigen Bestandteile. Eine spezielle Ausführung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sind wasserbasierte Zusammensetzungen, die ausschließlich Wasser als Lösungsmittel enthalten.

[0094] Geeignete Lösungsmittel für lösungsmittelbasierte Beschichtungsmittel sind aliphatische, alicyclische, heterocyclische, aromatische und heteroaromatische Kohlenwasserstoffe, Ester aliphatischer Carbonsäuren mit C₂-C₁₀-Alkanolen oder Polyalkylenglykolen, Ketone, Lactone, Lactame, Ether, ein- oder mehrwertige Alkohole und Mischungen davon. Die Lösungsmittel sind dann vorzugsweise ausgewählt unter Toluol, Xylolen, Solvent Naphtha, Testbenzin, Ligroin, Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Amylacetat, Methoxyethylacetat, Methoxypropylacetat, Ethoxyethylacetat, Ethoxypropylacetat, Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dipropylenglykol, Dibutylglykol, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol und Mischungen davon.

[0095] Die Beschichtungsmittel können in Form wässriger Beschichtungsmittel vorliegen, die wenigstens ein erfindungsgemäßes wasserverdünbares Polyesterharz A) enthalten. Diese Polyesterharze weisen, wie zuvor ausgeführt, vorzugsweise eine Säurezahl (bestimmt nach DIN 53402, ISO 2114) im Bereich von 31 bis 80 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 35 bis 70 mg KOH/g, speziell von 40 bis 65 mg KOH/g, auf. Dafür eignen sich speziell Polyesterharze A), deren Carboxylgruppen zumindest teilweise mit einer Base neutralisiert sind. Geeignete Basen sind z. B. Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, Alkali- und Erdalkali-

metallhydrogencarbonate, Ammoniak, Amine, Aminoalkohole und Mischungen davon. Dazu zählen NaOH, KOH, NH₃, primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie Triethylamin, sowie Aminoalkohole, wie Triethanolamin, Methyldiethanolamin oder Dimethylethanolamin. Bevorzugt wird wenigstens ein flüchtiges Amin eingesetzt. Darunter wird im Rahmen der Erfindung ein Amin verstanden, das bei Normalbedingungen (20°C, 1013 mbar) einen Siedepunkt von höchstens 100°C aufweist.

[0096] Die erfindungsgemäßen wässrigen Beschichtungsmittel können zusätzlich zu wenigstens einem Polyesterharz A) wenigstens eine Bindemittelkomponente B) enthalten.

[0097] In einer speziellen Ausführung enthält das wässrige Beschichtungsmittel als Komponente B) wenigstens ein zusätzliches polymeres Bindemittel, das in Form einer wässrigen Polymerdispersion vorliegt. Bei den Polymeren der wässrigen Polymerdispersion kann es sich um Primärdispersionen handeln, d. h. Polymerdispersionen, die durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation hergestellt wurden, als auch um Sekundärdispersionen, d. h. Polymerdispersionen, in welchen das dispergierte Polymer zunächst durch Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel hergestellt wurde und anschließend das organische Lösungsmittel durch Wasser ersetzt wurde. Die zusätzlichen polymeren Bindemittel können als physikalisch trocknende Dispersionen, selbstvernetzende Dispersionen, UV-härtbare Dispersionen, thermisch härtende Dispersionen, durch Zugabe eines Vernetzers vernetzbare Dispersionen (2-K-Dispersionen) oder Dual-Cure-Systeme vorliegen.

[0098] Eine erste Ausführungsform sind wässrige Beschichtungsmittel, die ein erfindungsgemäßes Polyesterharz und zusätzlich wenigstens eine physikalisch trocknende Polymerdispersion als Bindemittel enthalten. Derartige Dispersionen sind dem Fachmann hinlänglich bekannt, z. B. aus D. Distler, "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Weinheim 1999, Kapitel 6.5, aus M. Schwartz, R. Baumstark, Waterbased Acrylates for Decorative Coatings" Curt R. Vincentz-Verlag Hannover 2001, S. 191-212 und darin zitierte Literatur sowie aus EP-A 184091, EP-A 376096, EP-A 379892, EP-A 522789, EP-A 609793, EP-A 439207, EP-A 609756, EP-A 623659, EP 710680, WO 95/16720, DE 12 20 613, DE-A 34 18 524, US 3,454,516, US 5,263,193, US 5,185,387 und US 5,021,469. Bei den physikalisch trocknenden Dispersionen handelt es sich vorzugsweise um wässrige, durch Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere erhältliche Polymerdispersionen, die typischerweise wenigstens 80 Gew.-%, z. B. 80 bis 100 Gew.-% und speziell 90 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten

Monomers mit einer begrenzten Wasserlöslichkeit von in der Regel ≤ 30 g/l bei 25°C einpolymerisiert enthalten (Monomer M1). Beispiele für Monomere (M1) sind Vinylaromaten wie Styrol, Vinylester aliphatischer Carbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat und dergleichen, Ester monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Mono- und C₄-C₆-Dicarbonsäuren mit C₁-C₁₀-Alkanolen, insbesondere die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit C₁-C₁₀-Alkanolen wie Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, weiterhin Butadien und C₂-C₆-Olefine wie Ethylen oder Propen. Daneben können die das Polymerisat der wässrigen Polymerdispersion konstituierenden Monomere bis zu 20 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% von den Monomeren M1 verschiedene Monomere (Monomere M2) einpolymerisiert enthalten. Hierzu zählen monoethylenisch ungesättigte Säuren mit in der Regel 2 bis 10 C-Atomen, z. B. Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Sulfonsäuren wie Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure, und dergleichen, Amide der vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxy-C₂-C₄-alkylester der vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, z. B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat und monoethylenisch ungesättigten Monomeren mit Oligoalkylenoxidketten vorzugsweise mit Polyethylenoxidketten mit Oligomerisierungsgraden vorzugsweise im Bereich von 2 bis 200, z. B. Monovinyl- und Monoalkylether von Oligoethylenglykolen sowie Ester der Acrylsäure, der Maleinsäure oder der Methacrylsäure mit Oligoethylenglykolen. Geeignete Monomere M2 sind auch monoethylenisch ungesättigte, Harnstoffgruppen tragende Monomere wie N-Vinyl- und N-Allylharnstoff sowie Derivate des Imidazolidin-2-ons, z. B. N-Vinyl- und N-Allylimidazolidin-2-on, N-Vinyloxyethylimidazolidin-2-on, N-Allyloxyethylimidazolidin-2-on, N-(2-Acrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Acryloxyethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Methacrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on (= Ureidomethacrylat), N-[2-(Acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on, N-[2-(2-Acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on und N-[2-(2-Methacryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on.

[0099] Weiterhin enthalten die physikalisch trocknenden Polymerisatdispersionen (wie auch gegebenenfalls die im Folgenden genannten selbstvernetzenden, durch aktinische Strahlung härtenden oder thermisch härtenden Polymerisatdispersionen) im Allgemeinen wenigstens eine oberflächenaktive Sub-

stanz zur Stabilisierung der Polymerdispersion. Geeignete oberflächenaktive Substanzen sind die zur Durchführung von radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide und Emulgatoren.

[0100] Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Stärke- und Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 411–420.

[0101] Bevorzugte oberflächenaktive Substanzen sind Emulgatoren, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer als auch nichtionischer Natur sein, wobei anionische Emulgatoren und deren Kombination mit nichtionischen Emulgatoren bevorzugt sind. Zu den anionischen Emulgatoren zählen Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈-C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂-C₁₈), von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉-C₁₈), und von Mono- und Dialkyldiphenylethersulfonaten wie sie z. B. in US 4,269,749 beschrieben sind. Geeignete nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nichtionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₉), Ethoxylate langkettiger Alkanole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈-C₃₆), sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Blockcopolymeren. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest: C₁₀-C₂₂, mittlerer Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50) und darunter besonders bevorzugt solche auf Basis von Oxoalkoholen und nativen Alkoholen mit einem linearen oder verzweigten C₁₂-C₁₈-Alkylrest und einem Ethoxylierungsgrad von 8 bis 50.

[0102] Sofern die erfindungsgemäßen wässrigen Beschichtungsmittel wenigstens eine oberflächenaktive Substanz enthalten, beträgt deren Anteil üblicherweise 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels.

[0103] Eine zweite Ausführungsform sind wässrige Beschichtungsmittel, die ein erfindungsgemäßes Polyesterharz A) und zusätzlich wenigstens eine wässrige Dispersion von selbstvernetzenden, durch aktinische Strahlung härtenden oder thermisch härtbaren Bindemittelpolymeren B) enthalten.

[0104] Im Falle selbstvernetzender oder vernetzba-

rer Polymerdispersionen handelt es sich bekanntermaßen um wässrige Polymerdispersionen, deren Polymere reaktive Gruppen aufweisen, die miteinander oder mit einer darin enthaltenen Vernetzersubstanz unter Bindungsbildung reagieren. Auf die obigen Ausführungen zu komplementären reaktiven Gruppen der Polymere und/oder Vernetzungsmittel wird Bezug genommen.

[0105] Bei den Polymeren selbstvernetzender Dispersionen kann es sich um Polymere auf Basis ethylenisch ungesättigter Monomere, wie zuvor für die physikalisch trocknenden Dispersionen beschrieben, handeln, die entsprechende funktionale Monomere einpolymerisiert enthalten. Geeignet sind auch Polyurethan-basierte Dispersionen, die durch Einbau entsprechender Monomere und/oder durch Wahl der Stöchiometrie der das Polyurethan bildenden Monomere die gewünschten funktionellen Gruppen aufweisen.

[0106] Im Falle thermisch härtender Polymerdispersionen handelt es sich um lackübliche wässrige Dispersionen von thermisch härtbaren Polymeren oder Präpolymeren. Insbesondere umfassen derartige Polymerdispersionen wenigstens eine Polymerkomponente auf Basis eines Polyurethans oder auf Basis eines Emulsionspolymerisats ethylenisch ungesättigter Monomere, wobei die Polymerkomponente Hydroxylgruppen, Ketogruppen, Harnstoffgruppen, Epoxidgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweist, und wenigstens einen niedermolekularen oder polymeren Vernetzer mit wenigstens zwei reaktiven Gruppen wie zuvor genannt.

[0107] Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Polyesterharze A) auf Basis von 2-Propylheptansäureglycidester und/oder 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester eine verbesserte Hydrolysestabilität gegenüber aus dem Stand der Technik bekannten Polyesterharzen. Sie eignen sich somit besonders vorteilhaft für einen Einsatz in wässrigen Beschichtungsmitteln.

[0108] Die erfindungsgemäßen Polyesterharze A) eignen sich weiterhin als Weichharze, d. h. als weichmachende (plastifizierende) Komponente in Kombination mit einem oder mehreren synthetischen Hartharzen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung eines Polyesterharzes, wie zuvor definiert, als weichmachende Komponente eines physikalisch trocknenden Beschichtungsmittels, das zusätzlich wenigstens ein Hartharz enthält. Letztere sind vorzugsweise ausgewählt unter Cellulosenitratharzen, PVC-Homo- und -Copolymeren, Acrylatharzen, Ketonharzen und Mischungen davon.

[0109] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Beschichtungsmittel, das wenigstens ein Polyesterharz auf Basis von 2-Propylheptansäureglycidester

ter und/oder 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester, wie zuvor definiert und wenigstens ein Cellulosenitrat enthält.

[0110] Cellulosenitrate sind lacktypische Bindemittel und werden auch als Nitrocellulose-Lacke bezeichnet, wobei es sich um so genannte Nitrolacke oder Nitrokombilacke handeln kann. Hierunter versteht man im Allgemeinen lösungsmittelbasierte, physikalisch trocknende Beschichtungsmittel, die als Bindemittel Cellulosenitrat, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren davon verschiedenen lacktypischen Bindemitteln, enthalten. Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, die wenigstens ein Polyesterharz und wenigstens ein Cellulosenitrat enthalten, zusätzlich wenigstens einen von den Polyestern verschiedenen Weichmacher enthalten. Typische Weichmacher umfassen Dialkyladipate, Dialkylphthalate, Trikresylphosphate, etc. Durch den erfindungsgemäßen Einsatz der Polyesterharze auf Basis von 2-Propylhexansäureglycidestern und/oder 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidestern kann auf den Einsatz zusätzlicher Weichmacher teilweise oder vollständig verzichtet werden. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, die wenigstens ein Polyesterharz und wenigstens ein Cellulosenitrat enthalten, sind vorzugsweise lösungsmittelbasierte Beschichtungsmittel. Auf die zuvor genannten organischen Lösungsmittel wird Bezug genommen.

[0111] Die erfindungsgemäßen Polyesterharze eignen sich auch vorteilhaft in Kombination mit lacktypischen Polyisocyanaten als Bindemittel in Zweikomponenten-Polyurethanlacken. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Beschichtungsmittel, das wenigstens ein Polyesterharz, wie zuvor definiert, und wenigstens ein Polyisocyanat enthält.

[0112] Beschichtungsmittel auf Polyisocyanatbasis können zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Polyesterharzen wenigstens eine weitere, davon verschiedene Polyhydroxylverbindung enthalten. Diese ist vorzugsweise ausgewählt unter Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen, Polyacrylatpolyolen und Mischungen davon. Bevorzugt beträgt der Anteil der erfindungsgemäßen Polyesterharze wenigstens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 50 Gew.-%, insbesondere wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der in dem Beschichtungsmittel enthaltenen Polyhydroxylverbindungen. In einer speziellen Ausführung enthält das Beschichtungsmittel nur erfindungsgemäße Polyesterharze als Polyhydroxylverbindungen.

[0113] Geeignete Polyisocyanate sind die dem Fachmann zur Herstellung von Polyurethanlacken bekannten Verbindungen. Das Molverhältnis von Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen beträgt vorzugsweise 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 1,5:1 bis

1:1,5. Etwaige überschüssige Isocyanatgruppen können z. B. mit Wasser (beispielsweise in Form von Luftfeuchtigkeit) abreagieren und so zur Härtung beitragen.

[0114] Als Polyisocyanate kommen aus dem Stand der Technik bekannte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Isocyanate in Frage. Diese können zwei oder mehr (z. B. 3, 4, 5, 6) Isocyanatgruppen pro Molekül aufweisen. Bevorzugte Polyisocyanate sind Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 1,4-Diisocyanato-4-methylpentan, 2-Butyl-2-ethylpentamethylen-diisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylen-diisocyanat, Dodecyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat, 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,6-Toluylendiisocyanat (2,6-TDI), Tolidindiisocyanat, Triisocyanatotoluol, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexylisocyanat, 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI), 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat und Mischungen davon.

[0115] Weiterhin können beispielsweise Oligo- oder Polyisocyanate verwendet werden, die sich aus den genannten Di- oder Polyisocyanaten oder deren Mischungen durch Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretdion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintron- oder Iminooxadiazindion-Strukturen herstellen lassen. Dazu zählen z. B. die Biuret-, Allophanat- oder Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanate auf Basis aliphatischer Diisocyanate, wie HDI. Geeignet sind auch so genannte verkappte Diisocyanate mit reversibel verblockten NCO-Gruppen.

[0116] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, die wenigstens ein Polyesterharz und wenigstens ein Polyisocyanat enthalten, sind vorzugsweise lösungsmittelbasierte Beschichtungsmittel. Auf die zuvor genannten organischen Lösungsmittel wird Bezug genommen. Der Lösungsmittelgehalt kann bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, insbesondere bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, betragen. In einer alternativen Ausführung dient die Kombination aus wenigstens einem Polyesterharz und wenigstens einem Polyisocyanat zur Herstellung einer wässrigen Polyurethandispersion.

[0117] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel weisen üblicherweise einen Feststoffgehalt von 20 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%, be-

zogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, auf.

[0118] Ein typisches Beschichtungsmittel, enthält:

- 10 bis 70 Gew.-%, Polyesterharz A), erhältlich durch Polykondensation eines Gemischs, enthaltend 2-Propylheptansäureglycidester und/oder 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester, wie zuvor definiert,
- 0 bis 70 Gew.-% Pigmente, Solvent-Farbstoffe und/oder Füllstoffe C),
- 0 bis 30 Gew.-% übliche Zusatzstoffe C), und
- Wasser und/oder organisches Lösungsmittel auf 100 Gew.-%.

[0119] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Anstrichmittel erfolgt in bekannter Weise durch Abmischen der Komponenten in hierfür üblichen Mischvorrichtungen.

[0120] Die Applikation der Oberflächenbehandlungsmittel erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. durch Streichen, Spritzen, Tauchen, Rollen, Rakeln, elektrostatische Verfahren, etc., wobei sich die Applikationsmethode in an sich bekannter Weise nach der Art des Beschichtungsmittels, der Art und Form der zu beschichtenden Gegenstände und den technischen Gegebenheiten richtet.

[0121] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich prinzipiell für eine große Vielzahl metallischer und nichtmetallischer Substrate. Dazu zählen Substrate aus Metall, Holz, Kunststoff, Glas, etc. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich speziell für einen Einsatz in der Lackierung von Automobilen. Sie eignen sich weiterhin als Bautenanstrichmittel, d. h. zum Beschichten von Gebäuden oder Gebäudeteilen. Es kann sich dabei um mineralische Untergründe wie Putze, Gips- oder Gipskartonplatten, Mauerwerk oder Beton, um Holz, Holzwerkstoffe, Metall oder Papier, z. B. Tapeten oder um Kunststoff, z. B. PVC, polyesterverstärkte Gewebe, Polyurethane, etc., handeln.

[0122] Das aus dem erfindungsgemäßen Polyester bestehende Beschichtungsmittel kann als Grundierung, Füller, pigmentierter Decklack (Topcoat) oder Basislack (Basecoat), oder als Klarlack eingesetzt werden. Es kann als alleiniges Beschichtungsmittel oder in einer oder mehreren Lagen einer mehrlagigen Beschichtung eingesetzt werden. Es eignet sich auch speziell zur Beschichtung vorbehandelter Substrate, wie Metallen mit konventionellen Primern, etc. Die Applikation des Beschichtungsmittels kann in einem Schritt oder auch in mehreren Schritten erfolgen, z. B. in 1, 2 oder 3 Schritten. Weiterhin kann man auch nacheinander zwei oder mehrere Beschichtungsmittel, z. B. ein oder mehrere Primer bzw. Grundierungen in Kombination mit ein oder mehreren Decklacken, aufbringen, so dass man einen mehrschichti-

gen, z. B. einen 2-, 3-, 4- oder 5-schichtigen Beschichtungsaufbau, erhält. Zwischen den einzelnen Auftragungsschritten können Trocknungs- und/oder Härtungsschritte durchgeführt werden. Je nach Art des Beschichtungsmittels und der gewünschten Beschichtung können die Beschichtungsmittel auch nass-in-nass appliziert werden.

[0123] Die Auftragsmenge an Oberflächenbehandlungsmittel richtet sich in an sich bekannter Weise nach den gewünschten Eigenschaften der behandelten Oberfläche und liegt typischerweise im Bereich von 1 bis 500 g/m², gerechnet als nichtflüchtige Bestandteile des Beschichtungsmittels. Bei einem mehrschichtigen Aufbau beträgt die Menge an Beschichtungsmittel typischerweise 1 bis 200 g/m² je Schicht.

[0124] In der Regel umfasst das Applizieren des Oberflächenbehandlungsmittels auch einen Trocknungsschritt. Hierbei werden die gegebenenfalls vorhandenen flüchtigen Bestandteile des Oberflächenbehandlungsmittels entfernt und/oder eine Härtung der im Oberflächenbehandlungsmittel enthaltenen härtbaren Bestandteile durchgeführt. Dementsprechend richten sich die Trocknungsbedingungen in an sich bekannter Weise nach der Art des Oberflächenbehandlungsmittels. Im Falle physikalisch trocknender Beschichtungsmittel liegt die Trocknungstemperatur typischerweise im Bereich von 20 bis 80°C und die Trocknungsdauer liegt im Bereich von 10 min bis 24 h. Im Falle thermisch vernetzbarer Systeme hängen Trocknungsdauer und -temperatur in an sich bekannter Weise von der Reaktivität der funktionellen Gruppen und der Art des gewählten Systems ab, wobei grundsätzlich Temperaturen im Bereich von 20°C bis 220°C geeignet sind. Die Härtung UV-härtender Systeme erfolgt durch Anwendung von aktinischer Strahlung wie UV-Licht oder Elektronenstrahlung. Bei Dual-Cure-Systemen wird man in der Regel zunächst eine UV-Härtung und anschließend eine thermische Härtung vornehmen.

[0125] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0126] Die Bestimmung des nichtflüchtigen Anteils der Beschichtungsmittel kann nach DIN EN ISO 3251 mit folgenden Prüfbedingungen erfolgen: Einwaage von (1 ± 0,1) g, dann 24 Stunden Trocknung bei 23°C, danach (entsprechend DIN EN ISO 3251 Anhang B1) eine Stunde bei 105°C.

[0127] Die Bestimmung des Glanzes der Beschichtungsmittel kann nach ISO 2813 (DIN 67530) erfolgen. Der Prüfkörper wird in ein kalibriertes Reflektometer eingesetzt, und bei definiertem Einfallswinkel (hier 20° und 60°) wird festgestellt, inwieweit das zu-

rückgeworfene Licht reflektiert oder gestreut worden ist. Der ermittelte Reflektometerwert ist ein Maß für den Glanz (je höher der Wert, desto höher der Glanz).

[0128] Die Eindringhärte des Beschichtungsmittels wird nach der Fisherscope-Methode bestimmt.

Beispiel 1.1

[0129] In einen Laborreaktor mit regelbarer, elektrischer Widerstandsheizung; Produkttemperaturkontrolle; Stickstoffeinleitung; randgängigem, stufenlos regelbarem Rührer; aufsteigendem Wasserabscheider und Rückflusskühler und absteigender Destillationsbrücke mit Xylol gefülltem Wasserabscheider werden 156,9 g Trimethylolpropan, 429,8 g Glycidester der 2-Propylheptansäure, 412,0 g Phthalsäureanhydrid, 10,9 g Maleinsäureanhydrid und 30 g Xylol als Schleppmittel eingewogen. Es wird langsam auf 140°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 30 Minuten gehalten. Dann wird die Temperatur kontinuierlich über vier Stunden auf max. 210°C gesteigert, so dass das Schleppmittel zügig destilliert und insgesamt 15,3 g Reaktionswasser abgeschieden wird. Ab 190°C wird begonnen, regelmäßig die Säurezahl (ISO 2114) und die Schmelzviskosität im Platte-Kegel-Viskosimeter bei 150°C bestimmt (ISO 291). Die Temperatur wird bei 210°C gehalten bis eine Säurezahl von 10 mg KOH/g erreicht wird. Dann wird über die absteigende Destillationsbrücke Schleppmittel und restliches Wasser abdestilliert. Anschließend wird auf eine Temperatur unterhalb 160°C abgekühlt und das Reaktionsprodukt mit 100,0 g Lösungsmittel, bestehend aus einer Aromatenfraktion mit den Siedegrenzen 158 bis 172°C, angelöst. Die Lösung wird ausgetragen und mit 290,0 g desselben Lösungsmittels verdünnt. Schließlich wird die erhaltene Lösung mit 38,0 g desselben Lösungsmittels auf einen Festkörper (nfA = nichtflüchtiger Anteil, gemessen nach ISO 3251) von 70% eingestellt. Das Produkt hat eine Viskosität von 65 dPas, gemessen im Platte-Kegel-Viskosimeter (ISO 3219) bei 23°C, eine Jodfarbzahl (DIN 6162) von 15; eine Säurezahl von 6 mg KOH/g und eine OH-Zahl (DIN 53240) von 97 mg KOH/g, beides bezogen auf den Festkörper (nfA).

Vergleichsbeispiel 1.2

[0130] Es wird verfahren wie bei Beispiel 1.1, aber anstelle des Glycidesters der 2-Propylheptansäure wird der Glycidester der Neodecansäure (Cardura® E 10 P der Fa. Hexion) eingewogen. Das resultierende Produkt hat bei einem Festkörper von 70,0% eine Viskosität von 75 dPas, gemessen im Platte-Kegel-Viskosimeter (ISO 291) bei 23°C, eine Jodfarbzahl (DIN 6162) von 27; eine Säurezahl von 7 mg KOH/g und eine OH-Zahl (DIN 53240) von 95 mg KOH/g, beides bezogen auf den Festkörper (nfA).

Beispiel 1.3 Lacktechnische Prüfung

[0131] Aus den Produkten der Beispiele 1.1 und 1.2 werden einfache Lacke hergestellt, die aus jeweils 75,0% der hergestellten Alkydharzlösungen (70% im genannten aromatischen Lösemittel), 17,5% eines Hexamethoxymethylmelaminharzes (Luwipal® 066 der BASF), 4,5% n-Butanol, 0,6% einer 10%igen Lösung des polyethermodifiziertem Silikonöls Baysilon® OL 44 (Borchers) in n-Butanol und 2,40% einer 25%igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure in n-Butanol bestehen und einen Verarbeitungsfestkörper von 70% haben. Der Lack mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel des Beispiels 1.1 hat eine Viskosität, die nur 75% der Viskosität des Lackes auf Basis des Bindemittels des Vergleichsbeispiels 1.2 beträgt.

[0132] Die Lacke werden mittels Rakel auf ein schwarz grundiertes Stahlblech appliziert, für 5 Minuten abgelüftet und dann 20 Minuten bei 140°C eingebrannt. Die Prüfung der Lacke nach einigen Stunden Alterung ergab (Ergebnisse des Vergleichsbeispiels in Klammern) bei einer Schichtdicke von 30 µm folgende Ergebnisse:

Glanz (ISO 2813) bei 60° Geometrie: 98,2% (97,2%)
Glanz bei 20° Geometrie: 94,6% (92,5%)
Eindringhärte: 132 (145)

[0133] Die Chemikalienbeständigkeit wird durch eine 30-minütige Einwirkung einer 10%igen Schwefelsäure auf die Filmoberfläche geprüft und zeigte für beide Lacksysteme bis einschließlich 40°C keine Beeinträchtigung und für beide Lacke eine nur leichte Beeinträchtigung bei 50°C.

[0134] Neben dem besseren Glanz zeigt der Lack mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel einen besseren Verlauf und eine bessere Flexibilität.

Beispiel 2.1:

[0135] Es wird verfahren wie in Beispiel 1.1. Eingewogen werden 228,2 g Trimethylolpropan, 356,0 g Glycidester der Propylheptansäure, 437,2 g Hexahydrophthalsäureanhydrid und 30 g Xylol als Schleppmittel. Das Anlösen, Verdünnen und Einstellen des Festkörpers wird mit den gleichen Lösemittelmengen wie in Beispiel 1.1 durchgeführt. Das resultierende Produkt hat bei einem Festkörper von 70,0% eine Viskosität von 21,3 dPas, gemessen im Platte-Kegel-Viskosimeter (ISO 291) bei 23°C, eine Jodfarbzahl (DIN 6162) von 10; eine Säurezahl von 5 mg KOH/g und eine OH-Zahl (DIN 53240) von 147 mg KOH/g, beides bezogen auf den Festkörper (nfA).

Vergleichsbeispiel 2.2:

[0136] Es wird verfahren wie in Beispiel 2.1, aber anstelle des Glycidesters der 2-Propylheptansäure wird der Glycidester der Neodecansäure (Cardura® E

10 P der Hexion) eingewogen. Das resultierende Produkt hat bei einem Festkörper von 70,0% eine Viskosität von 33,7 dPas, gemessen im Platte-Kegel-Viskosimeter (ISO 3219) bei 23°C, eine Jodfarbzahl (DIN 6162) von 22; eine Säurezahl von 6 mg KOH/g und eine OH-Zahl (DIN 53240) von 145 mg KOH/g, beides bezogen auf den Festkörper (nfA).

Beispiel 2.3 Lacktechnische Prüfung

[0137] Aus den Produkten der Beispiele 2.1 und 2.2 werden jeweils Zweikomponenten-Klarlacke hergestellt, die aus 70% Stammlack, enthaltend 62,7% der Alkydharzlösungen, beschrieben in den Beispielen 2.1 und 2.2, 0,7% eines Radikalquenchers (Tinuvin® 292 der Ciba), 0,7% eines UV-Absorbers (Tinuvin 1130® der Ciba), 1,0% einer 10%igen Lösung eines polyethermodifizierten Silikonöls (Baysilon® OL 17 der Borchers) und 1,0% einer 5%igen Lösung von Di-butylzinndilaurat als Vernetzungskatalysator, 3,9% n-Butylacetat; und 30% Härter aus 23,5% eines Isocyanurat-Trimeren des Hexamethylen-diisocyanats (Basonat® HI 90%ig) und 6,50% n-Butylacetat bestehen. Stammlack und Härter werden erst unmittelbar vor der Applikation gemischt.

[0138] Die Mischung hat einen Verarbeitungsfestkörper von 70%, wobei der Lack mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel des Beispiels 2.1 eine Viskosität hat, die nur 65% der Viskosität des Lackes auf Basis des Bindemittels des Vergleichsbeispiels 2.2 hat.

[0139] Die Lacke werden mittels Rakel auf einem schwarz grundierten Stahlblech appliziert, für 5 Minuten abgelüftet und dann 20 Minuten bei 80°C eingebrannt. Die Prüfung der Lacke nach einigen Stunden Alterung ergab (Ergebnisse des Vergleichsbeispiels in Klammern) bei einer Schichtdicke von 30 µm folgende Ergebnisse:
Glanz (ISO 2813) bei 60° Geometrie: 83,0% (83,3%)
Eindringhärte: 98 (121)

[0140] Die Chemikaliengeständigkeit wurde durch eine 30-minütige Einwirkung einer 10%igen Schwefelsäure auf die Filmoberfläche geprüft und zeigte für beide Lacksysteme bis einschließlich 40°C keine Beeinträchtigung und für beide Lacke eine nur leichte Beeinträchtigung bei 50°C.

[0141] Nach einer längeren Lagerzeit werden Eindringhärten von 140 (145) erreicht. Der Lack mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel zeigt einen besseren Verlauf und eine bessere Flexibilität.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 6277497 [\[0006\]](#)
- EP 1754737 A1 [\[0007\]](#)
- EP 07111275 [\[0008\]](#)
- DE 10239134 A [\[0021\]](#)
- DE 2107084 A [\[0028\]](#)
- DE 2446944 A [\[0029\]](#)
- EP 0697018 A [\[0030\]](#)
- US 5036154 [\[0031\]](#)
- EP 1115714 [\[0032\]](#)
- WO 00/44836 [\[0033\]](#)
- DE 3636183 A [\[0075\]](#)
- WO 94/22968 [\[0090\]](#)
- EP 0276501 A [\[0090\]](#)
- EP 0249201 A [\[0090\]](#)
- WO 97/12945 [\[0090\]](#)
- EP 0008127 A [\[0090\]](#)
- EP 184091 A [\[0098\]](#)
- EP 376096 A [\[0098\]](#)
- EP 379892 A [\[0098\]](#)
- EP 522789 A [\[0098\]](#)
- EP 609793 A [\[0098\]](#)
- EP 439207 A [\[0098\]](#)
- EP 609756 A [\[0098\]](#)
- EP 623659 A [\[0098\]](#)
- EP 710680 [\[0098\]](#)
- WO 95/16720 [\[0098\]](#)
- DE 1220613 [\[0098\]](#)
- DE 3418524 A [\[0098\]](#)
- US 3454516 [\[0098\]](#)
- US 5263193 [\[0098\]](#)
- US 5185387 [\[0098\]](#)
- US 5021469 [\[0098\]](#)
- US 4269749 [\[0101\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Römpf-Lexikon "Lacke und Druckfarben", Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1998, S. 20–22 [\[0003\]](#)
- H. Wagner und H. F. Sarx beschreiben in Lackkunstharze, 5. Auflage, Carl Hanser Verlag, München (1971), S. 96–99 [\[0005\]](#)
- Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, 4. Auflage (1980), Band 19, Seiten 61 ff. [\[0043\]](#)
- H. Wagner und H. F. Sarx, "Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag, München (1971), Seiten 86–152 [\[0043\]](#)

- ISO 291 [\[0053\]](#)
- DIN 6162 [\[0055\]](#)
- DIN 53240 [\[0056\]](#)
- DIN 53240 [\[0056\]](#)
- DIN 53402 [\[0057\]](#)
- ISO 2114 [\[0057\]](#)
- DIN 53402 [\[0057\]](#)
- ISO 2114 [\[0057\]](#)
- DIN 53402 [\[0057\]](#)
- ISO 2114 [\[0057\]](#)
- P. K. T. Oldring (Herausgeber), Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulations for Coatings and Paints, Vol. II, SITA Technology, London, 1991, S. 37–206 [\[0064\]](#)
- J. P. Fouassier (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Elsevier Science Publisher Ltd., 1993, Vol. 1, S. 237–240 [\[0070\]](#)
- Römpf-Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 176 [\[0075\]](#)
- Römpf-Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff. [\[0078\]](#)
- Römpf-Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Verdickungsmittel", S. 599–600 [\[0090\]](#)
- "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, S. 51–59 und 65 [\[0090\]](#)
- "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998 [\[0091\]](#)
- DIN EN ISO 3251 [\[0092\]](#)
- DIN EN ISO 3251 Anhang B1 [\[0092\]](#)
- DIN 53402 [\[0095\]](#)
- ISO 2114 [\[0095\]](#)
- D. Distler, "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Weinheim 1999, Kapitel 6.5, aus M. Schwartz, R. Baumstark, Waterbased Acrylates for Decorative Coatings" Curt R. Vincentz-Verlag Hannover 2001, S. 191–212 [\[0098\]](#)
- Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 411–420 [\[0100\]](#)
- DIN EN ISO 3251 [\[0126\]](#)
- DIN EN ISO 3251 Anhang B1 [\[0126\]](#)
- ISO 2813 [\[0127\]](#)
- DIN 67530 [\[0127\]](#)
- ISO 2114 [\[0129\]](#)
- ISO 291 [\[0129\]](#)
- ISO 3251 [\[0129\]](#)
- ISO 3219 [\[0129\]](#)
- DIN 6162 [\[0129\]](#)
- DIN 53240 [\[0129\]](#)
- ISO 291 [\[0130\]](#)
- DIN 6162 [\[0130\]](#)
- DIN 53240 [\[0130\]](#)
- ISO 2813 [\[0132\]](#)
- ISO 291 [\[0135\]](#)
- DIN 6162 [\[0135\]](#)
- DIN 53240 [\[0135\]](#)
- ISO 3219 [\[0136\]](#)

- DIN 6162 [\[0136\]](#)
- DIN 53240 [\[0136\]](#)
- ISO 2813 [\[0139\]](#)

Patentansprüche

1. Polyesterharz A), erhältlich durch Polykondensation eines Gemischs, enthaltend

- a) wenigstens ein Polyol,
- b) wenigstens eine Polycarbonsäure oder ein Derivat davon,
- c) 2-Propylheptansäureglycidester und/oder 4-Methyl-2-propylhexansäureglycidester.

2. Polyesterharz nach Anspruch 1, wobei das zur Polykondensation eingesetzte Gemisch zusätzlich als Komponente d) wenigstens eine Hydroxycarbonsäure oder ein Derivat davon enthält.

3. Polyesterharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zur Polykondensation eingesetzte Gemisch zusätzlich als Komponente e) wenigstens eine Monocarbonsäure oder ein Derivat davon enthält, welches von der Komponente c) verschieden ist.

4. Polyesterharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zur Polykondensation eingesetzte Gemisch, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, 5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, der Komponente c) enthält.

5. Beschichtungsmittel, enthaltend wenigstens ein Polyesterharz A), wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert.

6. Beschichtungsmittel nach Anspruch 5 in physikalisch trocknender, selbstvernetzender oder vernetzbarer Form.

7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 5 oder 6, das zusätzlich wenigstens eine Bindemittelkomponente B) enthält, vorzugsweise ausgewählt unter von den Polyesterharzen A) verschiedenen polymeren Bindemitteln, Vernetzungsmitteln, von Vernetzungsmitteln verschiedenen Reaktivverdünnern und Mischungen davon.

8. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, das zusätzlich wenigstens ein von den Polyesterharzen A) verschiedenes polymeres Bindemittel B) enthält, das ausgewählt ist unter physikalisch trocknenden Bindemitteln, selbstvernetzenden Bindemitteln, mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemitteln, thermisch härtbaren Bindemitteln, durch Zugabe eines Vernetzers vernetzbaren Bindemitteln, Dual-Cure-Bindemitteln und Kombinationen davon.

9. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, das wenigstens ein Polyesterharz A) und wenigstens eine Bindemittelkomponente B) enthält, die ausgewählt ist unter Aminharzen, Melaminharzen, Harnstoffharzen, Acrylathomo- oder -copolymeren,

Amidharzen, Polyepoxiden, Epoxidharzen, Siloxanen, Silikonharzen, Polyisocyanaten, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyesteracrylaten, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyethern, Phenolharzen, gegebenenfalls partiell verseiften Polyvinylestern, Ölen, Naturharzen und Mischungen davon.

10. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 5 bis 9, das einen Zusatzstoff C) enthält, der ausgewählt ist unter Pigmenten, Farbstoffen, Nanopartikeln, Füllstoffen, Verlaufshilfsmitteln, Weichmachern, Bioziden, Entschäumern, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Slipadditiven, Emulgatoren, Schutzkolloiden, Netzmitteln, Entlüftungsmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Haftvermittlern, Vernetzungskatalysatoren, Photoinitiatoren, radikalbildenden Initiatoren, Polymerisationsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, rheologiomodifizierenden Additiven, Frostschutzmitteln, Flammenschutzmitteln und Mischungen davon.

11. Wässriges Beschichtungsmittel, das wenigstens ein wasserverdünnbares Polyesterharz A), wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, mit einer Säurezahl im Bereich von 31 bis 80 mg KOH/g, enthält.

12. Verwendung eines Polyesterharzes A), wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, als weichmachende Komponente eines physikalisch trocknenden Beschichtungsmittels.

13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei das Beschichtungsmittel zusätzlich wenigstens eine Bindemittelkomponente B) enthält, die ausgewählt ist unter Cellulosenitrat, PVC-Homo- und -Copolymeren, Acrylatharzen, Ketonharzen und Mischungen davon.

14. Beschichtungsmittel, enthaltend wenigstens ein Polyesterharz A), wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, und wenigstens ein Cellulosenitrat.

15. Beschichtungsmittel, enthaltend wenigstens ein Polyesterharz A), wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, und wenigstens ein Polyisocyanat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen