



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 05 119 B4** 2007.02.22

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 05 119.8**
(22) Anmeldetag: **07.02.2003**
(43) Offenlegungstag: **26.08.2004**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **22.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 133/12** (2006.01)
C09D 161/28 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

(72) Erfinder:
Cook, Vincent, 48165 Münster, DE; Baumgart, Hubert, Dr., 48163 Münster, DE; Farwick, Thomas, 48727 Billerbeck, DE; Hasse, Sandra, 48317 Drensteinfurt, DE; Roters, Annette, 48163 Münster, DE; Ketteler, Cornelia, 48282 Emsdetten, DE; Röckrath, Ulrike, Dr., 48308 Senden, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
EP 09 15 113 A1
EP 09 94 930 B1
WO 98/40 442 A1

(54) Bezeichnung: **Beschichtungsstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Beschichtungsstoffe, enthaltend
(A) mindestens ein Hydroxylgruppen enthaltendes (Meth)Acrylat(co)polymerisat mit einer OH-Zahl von 100 bis 250 mg KOH/g, einer Säurezahl von 0 bis 35 mg KOH/g, einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 1.200 bis 20.000 Dalton und einer Glasübergangstemperatur von maximal +70°C,

(B) mindestens eine Carbamatgruppen und Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 150 mg KOH/g, einem Carbamatäquivalentgewicht CEW von 250 bis 700 g/Äquivalent und einem Äquivalentverhältnis von Hydroxyl- zu Carbamatgruppen von 1:20 bis 1:0,5 und

(C) mindestens ein Aminoplastharz;
wobei

(I) mindestens 10 Äquivalent-% der in den (Meth)Acrylat(co)polymerisaten (A) und/oder den Verbindungen (B) enthaltenen Hydroxylgruppen primäre Hydroxylgruppen sind, und wobei

(II) die Beschichtungsstoffe nach ihrer Aushärtung ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $1,5 \cdot 10^7$ Pa aufweisen, wobei das Speichermodul E' mit der Dynamisch-Mechanischen-Thermo-Analyse (DM-TA) an homogenen freien Filmen einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden ist.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Beschichtungsstoffe. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsstoffen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Beschichtungsstoffe zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, vorzugsweise kratzfeste Beschichtungen, bevorzugt kratzfeste Klarlackierungen, insbesondere für kratzfeste Mehrschichtlackierungen.

Stand der Technik

[0002] In den vergangenen Jahren wurden bei der Entwicklung säure- und etchbeständiger Klarlackierungen für die Automobilserienlackierung große Fortschritte erzielt. In neuerer Zeit besteht nun vermehrt der Wunsch der Automobilindustrie nach kratzfesten Klarlackierungen, die gleichzeitig in den übrigen Eigenschaften das bisherige Eigenschaftsniveau beibehalten.

[0003] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/40442 sind Beschichtungsstoffe bekannt, die zu kratzfesten Beschichtungen führen. Diese Beschichtungsstoffe weisen in ausgehärtetem Zustand ein Speichermodul E' von mindestens 10^{-7} Pa auf. Die Beschichtungsstoffe enthalten als Bindemittel hydroxyfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymerisate mit einer Hydroxylzahl von 100 bis 240 mg KOH/g, einer Säurezahl von 0 bis 35 mg KOH/g einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000 Dalton und einer Glasübergangstemperatur von maximal 70 °C, besonders bevorzugt -40 bis +30 °C. Die hydroxyfunktionellen (Meth)Acrylatcopolymerisate sollen möglichst viele primäre Hydroxylgruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind mindestens 50 bis 100% der vorhandenen Hydroxylgruppen primäre Hydroxylgruppen. Als Vernetzungsmittel werden Tris(alkoxycarbonylamino)triazin und/oder Polyisocyanate eingesetzt. Die Verwendung von Verbindungen, die mindestens eine Carbamatgruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, ist nicht beschrieben. Die aus den bekannten Beschichtungsstoffen hergestellten Beschichtungen weisen eine hohe Kratzfestigkeit, einen hohen Glanz, eine gute Chemikalienbeständigkeit und eine gute Wetterbeständigkeit auf. Die Etchbeständigkeit lässt dagegen zu wünschen übrig. Außerdem muss die Chemikalienbeständigkeit noch weiter verbessert werden, um den gestiegenen Ansprüchen des Marktes zu genügen.

[0004] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 675 141 A1 ist ein Beschichtungsstoff bekannt, der als Bindemittel ein Methacrylatcopolymerisat eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 3.071 Dalton mit primären Hydroxylgruppen und Carbamatgruppen sowie als Vernetzungsmittel ein Aminoplastharz enthält. Das Bindemittel ist vergleichsweise viskos, weswegen der Beschichtungsstoff vergleichsweise schlecht appliziert werden kann. Die hieraus hergestellte Beschichtung hat zwar einen hohen Glanz, ihre Etchbeständigkeit, Härte und Schlagzähigkeit lässt aber stark zu wünschen übrig.

[0005] Um das Eigenschaftsniveau dieses bekannten Beschichtungsstoffs und der hieraus hergestellten Beschichtung zu verbessern, wird in der EP 0 675 141 A1 vorgeschlagen, als Bindemittel (Meth)Acrylatcopolymerisate zu verwenden, die Carbamatgruppen und sterisch gehinderte sekundäre Hydroxylgruppen enthalten. Diese Bindemittel können auch noch primäre Hydroxylgruppen enthalten. Wie sich indessen aus den Beispielen der europäischen Patentanmeldung entnehmen lässt, sind Bindemittel, die keine primären Hydroxylgruppen enthalten, bevorzugt. Diese Bindemittel haben eine vergleichsweise niedrige Viskosität, weswegen die betreffenden Beschichtungsstoffe besser appliziert werden können. Die hieraus hergestellten Beschichtungen weisen eine gute Chemikalienbeständigkeit, Etchbeständigkeit, Härte und Schlagzähigkeit sowie einen hohen Glanz auf. Angaben zur Kratzfestigkeit fehlen jedoch.

[0006] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 915 113 A1 sind Beschichtungsstoffe bekannt, die als Bindemittel (i) Verbindungen, wie z.B. (Meth)Acrylatcopolymerisate, mit Hydroxylgruppen und Carbamatgruppen oder (ii) Verbindungen, wie z.B. (Meth)Acrylatcopolymerisate, mit Hydroxylgruppen und (iii) eine Verbindung mit Carbamatgruppen sowie als Vernetzungsmittel Polyisocyanate und Aminoplastharze enthalten.

[0007] Die (Meth)Acrylatcopolymerisate (ii) haben ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 9.000 bis 40.000 und einer Glasübergangstemperatur von -20 bis +80 °C und enthalten vorzugsweise primäre Hydroxylgruppen (vgl. EP 0 915 113 A1, Seite 5, Zeilen 9 und 10, und Seite 6, Zeilen 10 bis 13).

[0008] Die Verbindungen (iii) mit Carbamatgruppen können auch Hydroxylgruppen enthalten, wobei das Verhältnis von Hydroxyl- zu Carbamatgruppen nicht genannt ist. Sie können somit auch als Bindemittel (i) einge-

setzt werden. Ob – und wenn ja – inwieweit die Hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (iii) auch in Kombination mit den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (ii) verwendet werden könnten, geht aus der EP 0 915 113 A1 nicht hervor.

[0009] Gemäß den Beispielen der EP 0 915 113 A1 werden vorzugsweise (Meth)Acrylatcopolymerisate mit sekundären Hydroxylgruppen und Carbamatgruppen für sich allein als Bindemittel verwendet. So weist beispielsweise das Methacrylatcopolymerisat des Beispiels 1 ein Carbamatäquivalentgewicht CEW von 493 g/Äquivalent und ein Hydroxyäquivalentgewicht von 493 g/Äquivalent auf. Angaben zu zahlenmittlerem Molekulargewicht und Glasübergangstemperatur fehlen. Die mit Hilfe des Beschichtungsstoffs hergestellten Mehrschichtlackierungen weisen zwar eine gute Etchbeständigkeit auf, ihre Kratzfestigkeit lässt aber stark zu wünschen.

[0010] Aus dem europäischen Patent EP 0 994 930 B1 sind Beschichtungsstoffe bekannt, die als Bindemittel (Meth)Acrylatcopolymerisate mit primären und sekundären Hydroxylgruppen enthalten. Die (Meth)Acrylatcopolymerisate haben ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 5.000 bis 25.000, ein Hydroxyäquivalentgewicht von 300 bis 800 g/Äquivalent und eine Glasübergangstemperatur von mindestens +10 °C. Die (Meth)Acrylatcopolymerisate können auch noch eine nicht näher spezifizierte Anzahl von Carbamatgruppen enthalten. Die Kombination der carbamatgruppenfreien (Meth)Acrylatcopolymerisate mit carbamatgruppenhaltigen Verbindungen geht aus dem Patent ebensowenig hervor wie das Verhältnis von Hydroxyl- zu Carbamatgruppen. Als Vernetzungsmittel werden Aminoplastharze verwendet.

[0011] Die aus den bekannten Beschichtungsstoffen hergestellten Beschichtungen sollen einerseits die Dauerhaftigkeit, die Härte, den Glanz und den optischen Gesamteindruck (Appearance) aufweisen, wie sie die Beschichtungen üblicherweise haben, die aus Beschichtungsstoffen auf der Basis von hydroxylgruppenhaltiger (Meth)Acrylatcopolymerisaten und Aminoplastharzen hergestellt wurden, und andererseits die Etchbeständigkeit aufweisen, wie sie die Beschichtungen üblicherweise haben, die aus Beschichtungsstoffen auf Basis von Hydroxyl/Isocyanat-, Epoxy/Säure- und Carbamat/Aminoplast-Vernetzungssystemen hergestellt wurden. Die Kratzfestigkeit und die Chemikalienbeständigkeit, insbesondere die Beständigkeit gegenüber Kraftstoff, dieser bekannten Beschichtungen lässt aber nach wie vor sehr zu wünschen übrig.

[0012] Gemäß dem europäischen Patent EP 1 042 402 B1 werden die Kratzfestigkeit und die Abriebfestigkeit der Beschichtungen, die aus den aus dem europäischen Patent EP 0 994 930 B1 bekannten Beschichtungsstoffen hergestellten werden, dadurch verbessert, indem man den Beschichtungsstoffen als zusätzliche Vernetzungsmittel Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (TACT) zusetzt. Indes erreichen die bekannten Beschichtungen nicht die Kratzfestigkeit, die erreicht werden muss, damit in der Praxis in Autowaschstraßen keine Beschädigung der Lackierungen der eintritt.

Aufgabe der Erfindung

[0013] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsstoffe zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die lagerstabil sind und sich leicht und problemlos applizieren lassen. Die neuen Beschichtungsstoffe sollen nach der Applikation und Aushärtung Beschichtungen liefern, die eine besonders hohe Kratzfestigkeit bei gleichzeitig sehr guter Chemikalien- und Etchbeständigkeit, insbesondere im Pankreatin-, Baumharz- und Benzintest, und sehr guter Appearance aufweisen. Nicht zuletzt sollen die neuen Beschichtungsstoffe zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, vorzugsweise kratzfesten Beschichtungen, bevorzugt kratzfesten Klarlackierungen, insbesondere für kratzfesten Mehrschichtlackierungen für den Kraftfahrzeugsektor, geeignet sein.

Die erfindungsgemäße Lösung

[0014] Demgemäß wurden die neuen Beschichtungsstoffe gefunden, enthaltend

- (A) mindestens ein Hydroxylgruppen enthaltendes (Meth)Acrylat(co)polymerisat mit einer OH-Zahl von 100 bis 250 mg KOH/g, einer Säurezahl von 0 bis 35 mg KOH/g, einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 1.200 bis 20.000 Dalton und einer Glasübergangstemperatur von maximal +70°C,
- (B) mindestens eine Carbamatgruppen und Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 150 mg KOH/g, einem Carbamatäquivalentgewicht CEW von 250 bis 700 g/Äquivalent und einem Äquivalentverhältnis von Hydroxyl- zu Carbamatgruppen von 1:20 bis 1:0,5 und
- (C) mindestens ein Aminoplastharz;

wobei

(I) mindestens 10 Äquivalent-% der in den (Meth)Acrylat(co)polymerisaten (A) und/oder den Verbindungen (B) enthaltenen Hydroxylgruppen primäre Hydroxylgruppen sind und wobei
(II) die Beschichtungsstoffe nach ihrer Aushärtung ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $1,5 \cdot 10^7$ Pa aufweisen, wobei das Speichermodul E' mit der Dynamisch-Mechanischen-Thermo-Analyse (DMTA) an homogenen freien Filmen einer Schichtdicke von 40 ± 10 μm gemessen worden ist.

[0015] Im Folgenden werden die neuen Beschichtungsstoffe als »erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe« bezeichnet.

[0016] Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsstoffen gefunden, bei dem man

- (A) mindestens ein Hydroxylgruppen enthaltendes (Meth)Acrylat(co)polymerisat,
- (B) mindestens eine Carbamatgruppen und Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung und
- (C) mindestens ein Aminoplastharz,

miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wobei die Bestandteile der Beschichtungsstoffe so ausgewählt werden, dass

- (I) mindestens 10 Äquivalent-% der in den (Meth)Acrylat(co)polymerisaten (A) und den Verbindungen (B) enthaltenen Hydroxylgruppen primäre Hydroxylgruppen sind und dass
- (II) die Beschichtungsstoffe nach ihrer Aushärtung ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $1,5 \cdot 10^7$ Pa aufweisen, wobei das Speichermodul E' mit der Dynamisch-Mechanischen-Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen einer Schichtdicke von 40 ± 10 μm gemessen worden ist.

[0017] Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsstoffen als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

[0018] Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Die Vorteile der Erfindung

[0019] Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass sich die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zu Grunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

[0020] Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe Beschichtungen, insbesondere Klarlackierungen für Mehrschichtlackierungen von Kraftfahrzeugkarosserien, lieferten, die sich gleichzeitig durch eine hohe Kratzfestigkeit und durch eine hohe Beständigkeit gegenüber Pankreatin, Baumharz und Benzin, insbesondere FAM-Prüfkraftstoff (50 Vol.-% Toluol, 30 Vol.-% Isooctan, 15 Vol.-% Diisobutylen, 5 Vol.-% Ethanol) auszeichneten. Der sogenannte FAM-Test wird dabei gemäß VDA Prüfblatt 621-412 (Grundlage DIN-Norm 53 168) durchgeführt.

[0021] Außerdem war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als Klebstoffe und Dichtungsmassen für die Herstellung von Klebschichten und Dichtungen sowie als Ausgangsprodukte für die Herstellung von freitragenden Folien und Formteilen eigneten.

[0022] Die erfindungsgemäßen Klebschichten, Dichtungen, Folien und Formteilenweisen ebenfalls hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0023] Es ist erfindungswesentlich, dass die Beschichtungsstoffe bzw. deren Bestandteile so ausgewählt werden, dass die ausgehärteten Beschichtungsstoffe im gummielastischen Bereich ein Speichermodul E' , d.h. einen bei der Deformation eines viskoelastischen Materials wie z.B. eines Polymers wieder zurückzugewinnende Energieanteil (elastischer Anteil), von mindestens $1,5 \cdot 10^7$ Pa, bevorzugt von mindestens $5 \cdot 10^7$ Pa, besonders bevorzugt von mindestens $8 \cdot 10^7$ Pa, ganz besonders bevorzugt von mindestens $10 \cdot 10^7$ Pa und insbesondere bevorzugt von mindestens $14 \cdot 10^7$ Pa aufweist, wobei das Speichermodul E' mit der Dynamisch-Mechanischen-Thermo-Analyse (DMTA) an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von 40 ± 10 μm gemessen worden ist.

[0024] Die DMTA ist eine allgemein bekannte Meßmethode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigen-

schaften von Beschichtungen und beispielsweise beschrieben in Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials, Elsevier, New York, 1978 und Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 31 bis 33. Die Verfahrensbedingungen werden von Th. Frey, K.-H. Große Brinkhaus und U: Röckrath in Cure Monitoring Of Thermoset Coatings, Progress In Organic Coatings 27 (1996), 59-66, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 44 09 715 A1 oder dem deutschen Patent DE 197 09 467 C2 im Detail beschrieben.

[0025] Der Speichermodul E' wird an homogenen freien Filmen gemessen. Die freien Filme werden in bekannter Weise dadurch hergestellt, dass der betreffende Beschichtungsstoff auf Substrate appliziert und gehärtet wird, auf denen die hieraus hergestellte Beschichtung nicht haftet. Als Beispiele für geeignete Substrate seien Glas, Teflon und insbesondere Polypropylen genannt. Polypropylen weist dabei den Vorteil einer guten Verfügbarkeit auf und wird daher normalerweise als Trägermaterial eingesetzt. Vorzugsweise werden die folgenden Bedingungen angewandt: Tensile mode; Amplitude: 0,2%; Frequenz: 1 Hz; Temperatur-Rampe: 1°C/min von Raumtemperatur bis 200°C. Die Durchführung der Messungen kann beispielsweise mit den Geräten MK II, MK III oder MK IV der Firma Rheometric-Scientific erfolgen.

[0026] Die spezielle Auswahl der Beschichtungsstoffe über den Wert des Speichermoduls E' im gummielastischen Bereich bei 20°C der ausgehärteten Beschichtungsstoffe ermöglicht dabei in einfacher Weise die Bereitstellung von Beschichtungsstoffen mit der gewünschten guten Kratzfestigkeit, da die Kenngröße durch einfache DMTA-Messungen bestimmbar ist.

[0027] Der bei einer Deformation des viskoelastischen Materials wird der bei diesem Vorgang aufgezehrte (dissipierte) Energieanteil durch die Größe des Verlustmoduls E'' beschrieben wird. Das Verlustmodul E'' ist ebenfalls von der Deformationsgeschwindigkeit und der Temperatur abhängig. Der Verlustfaktor $\tan\delta$ ist definiert als der Quotient aus dem Verlustmodul E'' und dem Speichermodul E' . $\tan\delta$ lässt sich gleichfalls mit Hilfe der DMTA bestimmen und stellt ein Maß für das Verhältnis zwischen den elastischen und plastischen Eigenschaften des Films dar. Der Verlustfaktor $\tan\delta$ kann variieren; vorzugsweise liegt er bei 20 °C bei maximal 0,10, bevorzugt maximal 0,06.

[0028] Der Wert des Speichermoduls E' ist dabei über die Auswahl der Bindemittel und Vernetzungsmittel steuerbar.

[0029] So ist beispielsweise der Speichermodul umso höher, je höher die Hydroxylzahl der nachstehen beschriebenen Bindemittel (A) und (B) insgesamt und je niedriger das Carbatäquivalentgewicht CEW der Komponente (B) sind und je höher der Anteil an primären Hydroxylgruppen in den nachstehend beschriebenen Bindemitteln (A) und (B) ist.

[0030] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe enthalten mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges (Meth)Acrylat(co)polymerisat (A) mit einer Hydroxylzahl von 100 bis 250, bevorzugt 160 bis 220 und besonders bevorzugt 170 bis 200 mg KOH/g, einer Säurezahl von 0 bis 35 und bevorzugt 0 bis 25 mg KOH/g, einer Glasübergangstemperatur von maximal +70°C und bevorzugt -40°C bis +70°C sowie einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.200 bis 20.000, bevorzugt von 1500 bis 15000 und besonders bevorzugt von 1500 bis 10000 Dalton. Wesentlich ist, dass der Hydroxygehalt des (Meth)Acrylat(co)polymerisats (A) bzw. (B) so gewählt wird, dass mindestens 10%, bevorzugt mindestens 15% und besonders bevorzugt mindestens 20 Äquivalent-%, der in (A) und/oder (B) enthaltenen Hydroxylgruppen primäre Hydroxylgruppen sind. Besonders bevorzugt kommen dabei die primären Hydroxylgruppen überwiegend, insbesondere im wesentlichen vollständig, aus der Komponente (A). Prinzipiell sind dabei alle (Meth)Acrylat(co)polymerisate (A) mit den angegebenen Kennzahlen (Hydroxylzahl, Säurezahl, Glasübergangstemperatur und zahlenmittleres Molekulargewicht) geeignet, sofern sie nach Vernetzung zu Beschichtungen mit den angegebenen viskoelastischen Kenngrößen führen.

[0031] Die Glasübergangstemperatur kann dabei vom Fachmann unter Zuhilfenahme der Formel

$$\frac{1}{T_g} = \sum_1^i \frac{W_i}{T_{g,i}}$$

- T_g = Glasübergangstemperatur des Polymeren
 i = Anzahl der verschiedenen einpolymerisierten Monomere,
 W_i = Gewichtsanteil des i -ten Monomers
 T_{gi} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem i -ten Monomer

näherungsweise berechnet werden.

[0032] Zur Herstellung der Beschichtungsstoffe werden beispielsweise Methacrylatcopolymerisate (A1) eingesetzt, die erhältlich sind, indem

- (a1) 10 bis 51 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45 Gew.-%, 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat,
 (b1) 0 bis 36 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% eines von (a1) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
 (c1) 28 bis 58 Gew.-%, bevorzugt 34 bis 50 Gew.-%, eines von (a1) und (b1) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der (Meth)acrylsäure mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
 (d1) 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
 (e1) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, eines Vinylaromaten und/oder eines von (a1), (b1), (c1) und (d1) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

copolymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1), (b1), (c1), (d1) und (e1) stets 100 Gew.-% ergibt.

[0033] Die bevorzugte Glasübergangstemperatur dieses Methacrylatcopolymerisats (A1) beträgt von -40 bis $+70^\circ\text{C}$.

[0034] Zur Herstellung der Beschichtungsstoffe werden auch beispielsweise Methacrylatcopolymerisate (A2) verwendet, die erhältlich sind, indem

- (a2) 10 bis 51 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen Methacrylsäureesters, bevorzugt Hydroxypropylmethacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat, oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, bevorzugt eines Gemisches aus Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat,
 (b2) 0 bis 36 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, eines von (a2) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
 (c2) 28 bis 58 Gew.-%, bevorzugt 34 bis 50 Gew.-%, eines von (a2) und (b2) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der (Meth)acrylsäure mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
 (d2) 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
 (e2) 0 bis 40, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-% Vinylaromaten und/oder eines von (a2), (b2), (c2) und (d2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

copolymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a2), (b2), (c2), (d2) und (e2) stets 100 Gew.-% ergibt.

[0035] Die bevorzugte Glasübergangstemperatur dieses Methacrylatcopolymerisats (A2) beträgt von -40 bis $+70^\circ\text{C}$.

[0036] Die Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten (Meth)Acrylat(co)polymerisate (A), insbesondere der Methacrylatcopolymerisate (A1) und (A2), kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylatharzen sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z.B.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

[0037] Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten (Meth)Acrylat(co)polymerisate (A) werden insbesondere mit Hilfe des Lösungspolymerisationsverfahrens hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösemittel bzw. Lö-

semittelgemischt werden dann das zu polymerisierende Monomergemisch sowie ein oder mehrere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 160 °C, bevorzugt zwischen 130 und 150 °C. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorart und -menge werden üblicherweise so gewählt, dass bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

[0038] Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid, Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Bisazoverbindungen wie Azobisisobutyronitril.

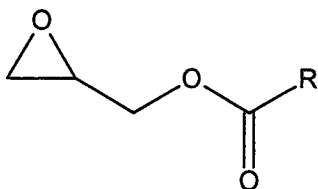
[0039] Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der organischen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren, eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern, wie z.B. Mercaptanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, dass die bevorzugt eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.200 bis 20.000, bevorzugt 1.500 bis 15.000, besonders bevorzugt 1.500 bis 10.000 Dalton (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung eines Polystyrolstandards) aufweisen.

[0040] Die Säurezahl der erfindungsgemäß eingesetzten (Meth)Acrylat(co)polymerisate (A) kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen carboxylgruppenfunktioneller Monomere eingestellt werden. Analoges gilt für die Einstellung der Hydroxylzahl. Sie ist über die Menge an eingesetzter Menge hydroxylgruppenfunktioneller Monomere steuerbar.

[0041] Als Komponente (a1) kann 4-Hydroxy-n-butylacrylat, 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat eingesetzt werden. Als Komponente (a1) wird in einer bevorzugten Ausführungsform 4-Hydroxy-n-butylacrylat eingesetzt.

[0042] Als Komponente (a2) können Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, insbesondere solche in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 8, bevorzugt bis zu 6 und besonders bevorzugt bis zu 4 Kohlenstoffatome enthält, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern eingesetzt werden. Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropyl-methacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat genannt.

[0043] Als Komponente (b1) bzw. (b2) kann im Prinzip jeder von (a1) bzw. (a2) verschiedene hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele für (b1) bzw. (b2) werden genannt: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 3-Hydroxybutylacrylat und Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat, sowie die Veresterungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit einem oder mehreren Molekülen Caprolacton. Geeignet sind ferner Umsetzungsprodukte von Acryl- bzw. Methacrylsäure mit einem Glycidylester. Glycidylester können durch Reaktion einer monofunktionellen Carbonsäure (z.B. Octansäure, Benzoesäure, Benzilsäure, Cyclohexansäure) mit einem Epihalohydrin (z.B. Epichlorohydrin) unter den bekannten Reaktionsbedingungen erhalten werden. Glycidylester sind kommerziell erhältlich, z.B. als Cardura[®] E der Firma Shell, Glydexx[®] N-10 der Firma Exxon oder Araldit[®] PT910 der Firma Ciba. Glycidylester lassen sich durch folgende Formel darstellen:



worin R ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, bevorzugt 1 bis 20 und besonders bevorzugt 1 bis 12, Kohlenstoffatomen ist. Polyglycidylester können ebenfalls verwendet werden und sind herstellbar durch Reaktion einer polyfunktionellen Carbonsäure (z.B. Phthalsäure, Thiolglykolsäure, Adipinsäure) mit einem Epihalohydrin. Polyglycidylester können ebenfalls durch die obige Formel dargestellt werden. In diesem Falle ist R mit einer oder mehreren Glycidylestergruppen substituiert. Bevorzugt werden dabei die Handelsprodukte verwendet, die unter der Marke Cardura[®], Glydexx[®] bzw. Araldit[®] vertrieben werden.

[0044] Als Komponente (c1) bzw. (c2) kann im Prinzip jeder von (a1) bzw. (a2) und (b1) bzw. (b2) verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Ester der (Meth)acrylsäure mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: ali-

phatische Ester der (Meth)acrylsäure mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylmethacrylat und cycloaliphatische Ester der (Meth)acrylsäure wie z. B. Cyclohexylmethacrylat.

[0045] Als Komponente (d1) bzw. (d2) kann im Prinzip jede ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder eine Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als Komponente (d1) bzw. (d2) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

[0046] Als Komponente (e1) bzw. (e2) kann im Prinzip jedes von (a1) bzw. (a2), (b1) bzw. (b2), (c1) bzw. (c2) und (d1) bzw. (d2) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele für Monomere, die als Komponente (e1) bzw. (e2) eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z.B. Methacrylamid und Acrylamid; Nitrile der Methacrylsäure und Acrylsäure; Vinylether und Vinylester. Als Komponente (e) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol eingesetzt.

[0047] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe enthalten mindestens eine Carbamatgruppen und Hydroxylgruppen tragende Verbindung B).

[0048] Die Verbindung B) weist eine Hydroxylzahl von 10 bis 150, bevorzugt 15 bis 120 und besonders bevorzugt 20 bis 100 und ein Carbamatäquivalentgewicht CEW von 250 bis 700, bevorzugt 300 bis 600, besonders bevorzugt von 350 bis 500 und ganz besonders bevorzugt von 360 bis 450 auf.

[0049] Das Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Carbamatgruppen in der Verbindung B) beträgt dabei von 1:20 bis 1:0,5, bevorzugt von 1:15 bis 1:0,8 und besonders bevorzugt von 1:10 bis 1:1.

[0050] Carbamatgruppen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Es ist z.B. möglich, zyklische Carbonatgruppen, Epoxygruppen und ungesättigte Bindungen zu Carbamaten umzusetzen.

[0051] Cyclische Carbonatgruppen können zu Carbamatgruppen umgesetzt werden, indem man sie mit Ammoniak oder primären Aminen reagieren läßt, wodurch der Ring der cyclischen Carbonatgruppe geöffnet und ein β -Hydroxycarbamat gebildet wird.

[0052] Epoxygruppen können in Carbamatgruppen umgewandelt werden, indem sie zunächst mit CO_2 zu einem zyklischen Carbonat umgesetzt werden, wonach dann die weitere Umsetzung wie oben geschildert erfolgen kann. Die Reaktion mit CO_2 kann bei Drücken zwischen Atmosphärendruck und superkritischem CO_2 erfolgen, wobei es bevorzugt ist, die Reaktion bei erhöhtem Druck (z.B. 400 bis 1050 kPa) durchzuführen. Die Temperatur zur Durchführung dieser Reaktion beträgt dabei bevorzugt zwischen 60 und 150°C. Katalysatoren, die bei der Durchführung dieser Reaktion eingesetzt werden können sind solche, die einen Oxiran-Ring aktivieren, wie tertiäre Amine oder quaternäre Salze (z.B. Tetramethylammoniumbromid), Kombinationen von komplexen Organozinnhaliden und Alkylphosphoniumhalide (z.B. $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$, $(\text{CaH}_9)_3\text{SnI}$, Bu_4PI und $(\text{CH}_3)_4\text{PI}$), Kaliumsalze (z.B. K_2CO_3 , KI), bevorzugt in Kombination mit Kronenethern, Zinnoctoat, Calciumoctoat u.ä.

[0053] Ungesättigte Bindungen können zu Carbamaten umgesetzt werden, indem sie zunächst mit Peroxid zu Epoxiden, dann mit CO_2 zu zyklischen Carbamaten und anschließend mit Ammoniak oder primären Aminen zu Carbamaten umgesetzt werden.

[0054] Das Carbamat kann primär, also in einer NH_2 -Gruppe endend oder sekundär, also in einer NHR-Gruppe, wobei R ein organischer Rest ist, endend, sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Carbamat primär.

[0055] Ein weiterer Weg, um Verbindungen (B) zu erhalten ist es, einen Alkohol (wobei Alkohol eine Verbindung ist, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen trägt) mit mehr als einer Harnstoffverbindung umzusetzen, um eine Carbamatgruppen tragende Verbindung zu erhalten. Diese Reaktion wird unter Erhitzen einer Mischung von Alkohol und Harnstoff durchgeführt. Bevorzugt ist es dabei, ein Katalysator zuzugeben.

[0056] Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion eines Alkohols mit Cyansäure (HOCN), um eine Verbindung mit primären Carbamatgruppen zu erzeugen.

[0057] Carbamate können ebenfalls durch Reaktion eines Alkohols mit Phosgen und dann folgender Umset-

zung mit Ammoniak erhalten werden, wobei Verbindungen mit primären Carbamatgruppen resultieren, oder sie können durch Reaktion eines Alkohols mit Phosgen und anschließender Umsetzung mit einem primären Amin erhalten werden, wobei Verbindungen mit sekundären Carbamatgruppen resultieren.

[0058] Ein weiterer Weg ist es, ein Isocyanat (z.B. HDI, IPDI) mit einer Verbindung wie Hydroxypropylcarbammat umzusetzen, wodurch ein Carbamat-blockiertes Isocyanatderivat resultiert.

[0059] Die Einführung der Carbamatgruppe in die Verbindung B) kann, wenn die Verbindung B) ein Polymer ist, auch durch den Einbau von Monomeren, welche Carbamatgruppen enthalten, erfolgen. Beispiele geeigneter Monomere dieser Art sind ethylenisch ungesättigte Monomere, welche eine Carbamatgruppe enthalten.

[0060] Eine Möglichkeit ist es, ein (meth)acrylisches Monomer, das eine Carbamatfunktion in dem Esterteil des Monomers aufweist, herzustellen. Solche Monomere sind bekannt und z.B. in den amerikanischen Patenten US 3,479,328 A, US 3,674,838 A, US 4,126,747 A, US 4,279,833 A und US 4,340,497 A beschrieben.

[0061] Weitere Methoden, die Monomere zu erhalten sind dem Fachmann bekannt und können ebenfalls Anwendung finden.

[0062] Das acrylische Monomer kann dann, gegebenenfalls mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren, nach allgemein bekannten Methoden (co)polymerisiert werden.

[0063] Die Einführung der Carbamatgruppe kann aber auch durch polymeranaloge Reaktionen in die Verbindung (B) erfolgen. Beispiele geeigneter Methoden dieser Art sind aus den Patentschriften US 4,758,632 A, US 4,301,257 A oder US 2,979,514 A bekannt.

[0064] Eine Möglichkeit, auf polymeranalogem Wege carbamatfunktionelle Polymere herzustellen ist, Harnstoff in Anwesenheit eines hydroxylfunktionellen (Meth)Acrylat(co)polymers thermisch zu spalten (um Ammoniak und HNCO freizusetzen), woraus dann ein carbamatfunktionelles (Meth)Acrylat(co)polymer resultiert.

[0065] Ebenfalls möglich ist es, die Hydroxylgruppe eines Hydroxyalkylcarbamats mit der Isocyanatgruppe eines isocyanatfunktionellen acrylischen oder vinylischen Monomers umzusetzen, um eine carbamatfunktionelle Komponente zu erhalten. Isocyanatfunktionelle (Meth)acrylate sind bekannt und werden z.B. in der US 4,301,257 A beschrieben. Isocyanatfunktionelle Vinylmonomere sind ebenfalls bekannt und beinhalten olefinisch ungesättigtes m-Tetramethylxyloisocyanat (unter der Bezeichnung TMI[®] von American Cyanamid erhältlich).

[0066] Noch eine weitere Möglichkeit ist, cyclische Carbonatgruppen von einem solche Gruppen enthaltenden Polymer mit Ammoniak umzusetzen um ein Carbamatgruppen enthaltendes Polymer zu bilden. Zyklische Carbonatgruppen enthaltende Polymere sind ebenfalls bekannt und werden z.B. in der US 2,979,514 A beschrieben.

[0067] Ein etwas komplizierterer aber ebenfalls möglicher Weg zur Herstellung Carbamatgruppen enthaltender Polymere ist die Umesterung eines (Meth)Acrylat(co)polymers mit einem Hydroxyalkylcarbammat.

[0068] Denkbar ist auch die Herstellung der Verbindungen (B) durch die Umsetzung hydroxylgruppenhaltiger Polymere mit Phosgen und nachfolgend mit Ammoniak, wie z.B. in DE 199 46 048 oder DE 101 29 969 beschrieben.

[0069] Ein bevorzugter Weg ist jedoch, ein bereits vorhandenes Polymer, wie z.B. ein (Meth)Acrylat(co)polymerisat, mit einer anderen Komponente umzusetzen, um eine Carbamatgruppe an das bestehende Polymerückgrat anzuhängen, wie dies z.B. in US 4,758,632 A beschrieben ist.

[0070] Bevorzugt können Carbamate durch polymeranaloge Transcarbamatisierung erhalten werden. Hierbei läßt man einen Alkohol mit einem Alkylcarbammat (z.B. Methylcarbammat, Ethylcarbammat, Butylcarbammat) reagieren und erhält eine primäre Carbamatgruppen enthaltende Verbindung. Diese Reaktion wird in der Hitze, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators, wie organometallischen Katalysatoren (z.B. Dibutylzinndilaurat), durchgeführt.

[0071] Weitere Möglichkeiten zur Darstellung von Carbamaten sind dem Fachmann bekannt und werden z.B. in P. Adams F. Baron, »Esters of Carbamic Acid«, Chemical Review, v. 65, 1965 beschrieben.

[0072] Bei der Herstellung dieser Verbindungen (B) ist, z.B. bei einer nachträglichen Einführung der Carbamatgruppe, darauf zu achten, dass sowohl Hydroxylgruppen als auch Carbamatgruppen in der endgültigen Verbindung (B) in ausreichender Zahl vorliegen.

[0073] Die Verbindung (B) ist bevorzugt polymer.

[0074] Geeignete Polymere (B) entstammen den Polymerklassen der statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten linearen und/oder verzweigten und/oder kammartig aufgebauten (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

[0075] Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate (B) sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate und partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylat(co)polymerisate.

[0076] Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (B) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polysiloxane, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide, insbesondere Polyester.

[0077] Ganz besonders bevorzugt entstammen die Polymeren (B) den Polymerklassen der (Meth)acrylat(co)polymerisate.

[0078] Verfahren zur Herstellung der Carbamatgruppen enthaltenden Polymere (B), die den vorstehend genannten Polymerklassen entstammen sind aus den Patentanmeldungen

- EP 0 675 141 B1, Seite 2, Zeile 44, bis Seite 5, Zeile 15, Seite 8, Zeile 5, bis Seite 10, Zeile 41,
- EP 0 915 113 A1, Example 1, Seite 11, Zeilen 3 bis 15,

bekannt.

[0079] Bevorzugt werden die Polymeren (B) hergestellt, indem man ein Monomerenmisch, das mindestens eine olefinisch ungesättigte Carbonsäure, beispielsweise Methacrylsäure, enthält, in der Gegenwart eines Glycidylesters der Versatic®-Säure (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1998 »Versatic®-Säuren«, Seiten 605 und 606) copolymerisiert, wonach man das resultierende hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylat(co)polymerisat mit mindestens einem Alkylcarbamate, wie Methyl-, Propyl- oder Butylcarbamate umsetzt.

[0080] Denkbar als Verbindung (B) ist auch ein (Meth)Acrylatcopolymerisat (B1), das erhältlich ist, indem

- (a) 10 bis 50, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylsäureesters oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- (b) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, eines mindestens eine Carbamatgruppe enthaltenden Monomeren, wobei die Carbamatgruppe ein Umsetzungsprodukt aus einem Epoxid und einer Säure mit anschließender Reaktion der resultierenden Hydroxylgruppe zu Carbamate ist, oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- (c) 5 bis 58 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der (Meth)acrylsäure mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mindestens 6 Kohlenstoffatomen, im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- (d) 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
- (e) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, eines von (a), (b), (c) und (d) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

copolymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) stets 100 Gew.-% ergibt.

[0081] Bevorzugt liegt das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen zu Carbamatgruppen enthaltendem Monomeren in diesem (Meth)Acrylatcopolymerisat (B1) bei 1:0,5 bis 1:0,9.

[0082] Die Komponenten (a), (c), (d) und (e) entsprechen dabei den oben für die (Meth)Acrylat(co)polymerisate (A) schon beschriebenen Komponenten.

[0083] Die Komponente (b) ist ein mindestens eine Carbamatgruppe enthaltendes Monomer, wobei die Carbamatgruppe ein Umsetzungsprodukt aus einem Epoxid und einer acrylisch ungesättigten Säure mit anschließender Reaktion der resultierenden Hydroxylgruppe zu Carbamat ist, oder ein Gemisch aus solchen Monomeren.

[0084] Alternativ ist es bevorzugt, ein (Meth)Acrylat(co)polymerisat (B) aus den Komponenten (a) bis (e) herzustellen, bei dem die Komponente

(b) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, eines Monomeren, das ein Umsetzungsprodukt aus einem Epoxid und einer Säure ist.

und dann bei dem resultierenden (Meth)Acrylat(co)polymerisat die Hydroxylgruppe, die aus der Reaktion von einem Epoxid und einer Säure der Komponente (b) resultiert, mit einem Alkylcarbamate umgesetzt wird.

[0085] Bevorzugt ist es, wenn als Alkylcarbamate Methylcarbamate verwendet wird.

[0086] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Epoxid ein Monoepoxid, bevorzugt ein Epoxyester wie einer der bei der Beschreibung der Komponenten (b1) bzw. (b2) vorstehend beschriebenen Glycidylester.

[0087] Die beschriebenen Epoxide werden mit einer ungesättigten säurefunktionellen Verbindung umgesetzt, um den Oxiranring zu öffnen. Es können hier z.B. Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verwendet werden.

[0088] Die Verbindungen (b) enthalten dabei einen α,β -ethylenisch ungesättigten organischen Rest, über den sie in das (Meth)Acrylat(co)polymerisat einpolymerisiert werden können. Die Umsetzung des Epoxides kann dabei vor, während oder nach der Polymerisation erfolgen. Sofern diese Umsetzung während oder nach der Polymerisation erfolgt, ist durch allgemein bekannte, geeignete Maßnahmen zu gewährleisten, dass auch nach der Umsetzung das hieraus resultierende (Meth)Acrylat(co)polymerisat (B) hydroxyl- und Carbamatgruppen in ausreichender Anzahl enthält.

[0089] Das Verhältnis aller Hydroxylgruppen aus den Komponenten (A) und (B) zu den Carbamatgruppen aus Komponente (B) beträgt bevorzugt von 1:10 bis 1:0,5, besonders bevorzugt von 1:5 bis 1:0,5 und ganz besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:1.

[0090] Vorzugsweise weisen die Oligomeren und Polymeren (B) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 600 bis 20.000, bevorzugt 800 bis 15.000, besonders bevorzugt 1.000 bis 10.000, ganz besonders bevorzugt 1.200 bis 8.000 und insbesondere 1.200 bis 6.000 Dalton auf.

[0091] Die in dem Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen eingesetzten Beschichtungsmittel enthalten als Vernetzungsmittel Aminoplastharze (C).

[0092] Es handelt sich dabei um Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder bevorzugt vollständig mit Alkoholen verethert sind. Es werden insbesondere mit niedrigen Alkoholen, insbesondere mit Methanol oder Butanol veretherte Melamin-Formaldehydharze eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden mit niedrigen Alkoholen, insbesondere mit Methanol und/oder Ethanol und/oder Butanol veretherte Melamin-Formaldehydharze, die im statistischen Mittel pro Triazinring noch 0,1 bis 0,25 an Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome enthalten, als Vernetzungsmittel eingesetzt.

[0093] Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US 4,710,542 A und EP 0 245 700 B1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter »Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry« in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben. Zu den Melaminharzen sei darüber hinaus auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, 1988, Seiten 374 und 375, »Melaminharze« und auf das Buch »Lackadditive« von Johan Bielemann, 1988, Seiten 242 bis 250, Kapitel »Melaminharz-vernetzende Systeme« verwiesen.

[0094] Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn das Vernetzungsmittel (C) dabei reich an Melaminharz ist,

demzufolge also ein Melaminharz oder eine Aminoplastharzmischung mit einem Anteil Melaminharz von mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere mindestens 80 %, jeweils bezogen auf die Aminoplastharzmischung, ist.

[0095] Melaminharze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten:

Beispiele geeigneter, niedermolekularer, voll veretherter Melaminharze sind Cymel 301 und 303 der Firma Cytec, Luwipal® 066 der Firma BASF Aktiengesellschaft, Resimene® oder Maprenal® MF der Firma Solutia.

[0096] Beispiele geeigneter, vergleichsweise niedermolekularer, hoch veretherter Melaminharze mit freien Iminogruppen sind Cymel® 325 und 327 (Methanol-verethert) und 1158 (Butanol-verethert) der Firma Cytec, Luwipal® 062 (Methanol-verethert), 018 (Butanol-verethert) und 014 (Butanol-verethert, höherviskos) der Firma BASF Aktiengesellschaft, Maprenal® MF 927 und 3950 (Methanol-verethert), VMF 3611 und 3615 (Butanol-verethert) und 580 (Isobutanol-verethert) sowie Resimene® 717 und 718 (Methanol-verethert) und 750 und 5901 (Butanol-verethert) der Firma Solutia sowie Setamine® US 138 und US 146 (Butanol-verethert) der Firma Akzo-Resins.

[0097] Beispiele geeigneter, vergleichsweise niedermolekularer, teilweise veretherter Melaminharze sind Luwipal® 012, 016, 015 und 010 der Firma BASF Aktiengesellschaft, Maprenal® MF 590 und 600 der Firma Solutia sowie Setamine® US 132 und 134 der Firma Akzo-Resins.

[0098] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können ggf. mindestens ein weiteres, von den Aminoplastharzen (C) verschiedenes Vernetzungsmittel (D) enthalten. Sie werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus üblichen und bekannten Vernetzungsmitteln, die mit den Hydroxylgruppen von (A) bzw. (B) unter Ether- und/oder Esterbildung vernetzen, wie beispielsweise Anhydride, und/oder den üblichen und bekannten blockierten und/oder unblockierten Polyisocyanaten, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A1 beschrieben werden. Sind blockierte Polyisocyanate (D) enthalten, so handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen um Einkomponentensysteme. Werden freie Polyisocyanate (D) verwendet, so handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen um Zweikomponentensysteme.

[0099] Als zusätzlicher Vernetzer (D) kann im Prinzip jedes auf dem Lackgebiet einsetzbare Polyisocyanat bzw. eine Mischung aus solchen Polyisocyanaten eingesetzt werden, sofern die ausgehärteten Beschichtungen die obengenannten viskoelastischen Eigenschaften aufweisen. Es ist jedoch bevorzugt, Polyisocyanate einzusetzen, deren Isocyanatgruppen an aliphatische oder cycloaliphatische Reste gebunden sind. Beispiele für derartige Polyisocyanate sind Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und 1,3-bis-(2-Isocyanatopropyl-2-)benzol (TMXDI), 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan sowie Addukte dieser Polyisocyanate an Polyole, insbesondere niedermolekulare Polyole, wie z.B. Trimethylolpropan und von diesen Polyisocyanaten abgeleitete isocyanuratgruppen- und/oder biuretgruppenhaltige Polyisocyanate. Als Polyisocyanate werden besonders bevorzugt Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat, von diesen Diisocyanaten abgeleitete isocyanurat- und/oder biuretgruppenhaltige Polyisocyanate, die vorzugsweise mehr als 2 Isocyanatgruppen im Molekül enthalten, sowie Umsetzungsprodukte aus Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat oder einer Mischung aus Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat mit 0,3 bis 0,5 Äquivalenten eines niedermolekularen Polyols mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500, vorzugsweise von 104 bis 204, insbesondere eines Triols, wie z.B. Trimethylolpropan, eingesetzt.

[0100] Zur Blockierung der Polyisocyanate kann im Prinzip jedes für die Blockierung von Polyisocyanaten einsetzbare Blockierungsmittel mit einer ausreichend tiefen Deblockierungstemperatur eingesetzt werden. Derartige Blockierungsmittel sind dem Fachmann gut bekannt und brauchen hier nicht näher erläutert zu werden. Es werden bevorzugt blockierte Polyisocyanate eingesetzt, die sowohl mit einem Blockierungsmittel (I) als auch mit einem Blockierungsmittel (II) blockierte Isocyanatgruppen enthalten, wobei das Blockierungsmittel (I) ein Dialkylmalonat oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten ist, das Blockierungsmittel (II) ein von (I) verschiedenes CH-acides Blockierungsmittel, ein Oxim oder eine Mischung aus diesen Blockierungsmitteln ist und das Äquivalentverhältnis zwischen den mit (I) 25 blockierten Isocyanatgruppen und den mit (II) blockierten Isocyanatgruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 9,0 : 1,0, vorzugsweise zwischen 8,0 : 2,0 und 6,0 : 4,0, besonders bevorzugt zwischen 7,5 : 2,5 und 6,5 : 3,5 liegt.

[0101] Als Blockierungsmittel (I) werden Dialkylmalonate oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten eingesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Dialkylmalonate werden Dialkylmalonate mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen

in den 5 Alkylresten genannt, wie z.B. Malonsäuredimethylester und Malonsäurediethylester, wobei Malonsäurediethylester bevorzugt eingesetzt wird.

[0102] Als Blockierungsmittel (II) werden von (1) verschiedene aktive Methylengruppen enthaltende Blockierungsmittel und Oxime sowie Mischungen aus diesen Blockierungsmitteln eingesetzt. Als Beispiele für Blockierungsmittel (II) werden genannt: Acetessigsäuremethyl-, -ethyl-, -propyl-, -butyl-, -pentyl-, -hexyl-, -heptyl-, -octyl-, -nonyl-, -decyl- oder -dodecyl-ester, Acetonoxim, Methylethylketoxim, Acetylaceton, Formaldoxim, Acetaldoxim, Benzophenoxim, Acetoxim und Diisobutylketoxim. Als Blockierungsmittel (II) wird vorzugsweise ein Acetessigsäurealkylester mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder eine Mischung aus solchen Acetessigsäurealkylestern oder ein Ketoxim bzw. eine Mischung aus Ketoximen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Acetessigsäurealkylester oder Methylethylketoxim als Blockierungsmittel (II) eingesetzt.

[0103] Als weitere Blockierungsmittel kommen noch Dimethylpyrazol und/oder Triazole in Betracht.

[0104] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe an den vorstehend beschriebenen wesentlichen Bestandteilen (A) und (B) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Funktionalität der komplementären reaktiven Gruppen in den Komponenten (A) und (B) einerseits und den Vernetzungsmitteln (C) und ggf. (D) andererseits. Vorzugsweise liegt der Gehalt an den Bindemitteln (A) + (B) bei 30 bis 80, bevorzugt 35 bis 75, besonders bevorzugt 40 bis 70, ganz besonders bevorzugt 45 bis 65 und insbesondere 50 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Stoffgemischs, der Gehalt an den Vernetzungsmitteln (C) + (D) bei 20 bis 70, bevorzugt 25 bis 65, besonders bevorzugt 30 bis 60, ganz besonders bevorzugt 35 bis 55 und insbesondere 40 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Stoffgemischs, und das Gewichtsverhältnis der Komponenten (C) zu (D) bei 0:1 bis 1:0, bevorzugt bei 0,2:1 bis 1:0,2, besonders bevorzugt bei 0,5:1 bis 1:0,5.

[0105] Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe noch mindestens einen üblichen und bekannten Zusatzstoff (E), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus von vorstehend beschriebenen Bindemitteln (A) und (B) verschiedenen Bindemitteln, insbesondere hydroxylgruppenhaltige Bindemittel; Reaktiwärldünnern; molekulardispers löslichen Farbstoffen; Lichtschutzmitteln, wie UV-Absorbern und reversiblen Radikalfängern (HALS); Antioxidantien; niedrig- und hochsiedenden ("lange") organischen Lösemitteln; Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Slipadditiven; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die Vernetzung; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; filmbildenden Hilfsmitteln; Rheologiehilfsmitteln, wie Verdicker und strukturviskose Sag control agents, SCA; Flammenschutzmitteln; Korrosionsinhibitoren; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln, enthalten.

[0106] Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (E) werden im Detail in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, in D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373 im Detail beschrieben.

[0107] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, die die vorstehend beschriebenen Bestandteile enthalten, werden insbesondere als Klarlacke für die Herstellung von Klarlackierungen oder als Ausgangsprodukte für die Herstellung von klaren, transparenten Folien und Formteilen verwendet.

[0108] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können indes auch pigmentiert sein. Vorzugsweise enthalten sie dann noch mindestens ein übliches und bekanntes Pigment (F), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, transparenten und deckenden, farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten, Füllstoffen und Nanopartikeln.

[0109] Die pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe werden insbesondere als Elektrotrauchlacke, Füller, Basislacke und Unidecklacke zur Herstellung von Elektrotrauchlackierungen, Füllerlackierungen oder Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen und Unidecklackierungen oder zur Herstellung von pigmentierten Folien und Formteilen eingesetzt.

[0110] Werden ausschließlich nicht deckende, transparente Pigmente (F), insbesondere Nanopartikel, verwendet, können die pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe auch als Klarlacke oder für die Herstellung von klaren, transparenten Folien und Formteilen verwendet werden.

[0111] Methodisch weist die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten

auf, sondern erfolgt durch das Vermischen und Homogenisieren der vorstehend beschriebenen Bestandteile mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer ggf. unter Ausschluß von aktinischer Strahlung. Dabei ist es aber wesentlich, die Bestandteile der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe so auszuwählen, dass die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe nach ihrer Aushärtung die vorstehend beschriebenen durch DMTA bestimmten mechanisch-dynamischen Eigenschaften aufweisen.

[0112] Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind insbesondere konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Beschichtungsstoffe. Sie können aber auch wässrige Stoffgemische, im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie flüssige Stoffgemische (100%-Systeme), im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie feste Pulver oder im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Pulversuspensionen (Pulverslurries) sein.

[0113] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe werden auf übliche und bekannte temporäre oder permanente Substrate appliziert. Vorzugsweise werden für die Herstellung von erfindungsgemäßen Folien und Formteilen übliche und bekannte temporäre Substrate verwendet, wie Metall- und Kunststoffbänder oder Hohlkörper aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder Keramik, die leicht entfernt werden können, ohne dass die erfindungsgemäßen Folien und Formteile beschädigt werden.

[0114] Werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe für die Herstellung von Beschichtungen, Klebstoffen und Dichtungen verwendet, werden permanente Substrate eingesetzt, wie Kraftfahrzeugkarosserien und Teile hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich und Teile hiervon, Türen, Fenster, Möbel, Glashohlkörper, Coils, Container, Emballagen, Kleinteile, elektrotechnische Bauteile und Bauteile für weiße Ware. Die erfindungsgemäßen Folien und Formteile können ebenfalls als Substrate dienen. Weitere Beispiele geeigneter Substrate sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 172 A1, Seite 8, Zeilen 21 bis 37, oder DE 199 30 067 A1, Seite 13, Zeile 61, bis Seite 14, Zeile 16, bekannt.

[0115] Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten, für das jeweilige Stoffgemisch geeigneten Applikationsmethoden, wie z.B. Elektrotauchlackieren, Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, es sei denn es handelt sich um Pulver.

[0116] Auch die Applikation der Pulver weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise nach den üblichen und bekannten Wirbelschichtverfahren, wie sie beispielsweise aus den Firmenschriften von BASF Coatings AG, »Pulverlacke für industrielle Anwendungen«, Januar 2000, oder »Coatings Partner, Pulverlack Spezial«, 1/2000, oder Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 187 und 188, »Elektrostatisches Pulversprühen«, »Elektrostatisches Sprühen« und »Elektrostatisches Wirbelbadverfahren«, bekannt sind.

[0117] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe werden bevorzugt zur Herstellung von Formteilen und Folien oder als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen verwendet.

[0118] Insbesondere werden die Beschichtungsstoffe zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen nach den üblichen und bekannten Nass-in-nass-Verfahren (vgl. beispielsweise die deutschen Patentanmeldungen DE 199 14 896 A1, Spalte 16, Zeile 54 bis Spalte 18, Zeile 57, oder DE 199 30 067 A1, Seite 15, Zeile 25, bis Seite 16, Zeile 36) verwendet.

[0119] Auch die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Methoden, wie insbesondere thermisch, beispielsweise durch Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen.

[0120] Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen oder in Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bevorzugt dabei als Decklack, insbesondere im Bereich der Automobilserienlackierung, eingesetzt.

[0121] Die resultierenden Beschichtungen und Folien, insbesondere die ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen und Klarlackierungen, insbesondere die Klarlackierungen, sind ein-

fach herzustellen und weisen hervorragende optische Eigenschaften (Appearance) und eine sehr hohe Licht-, Chemikalien-, Wasser-, Schwitzwasser-, Witterungsbeständigkeit und Etchbeständigkeit auf. Insbesondere sind sie frei von Trübungen und Inhomogenitäten. Sie weisen eine hervorragende Kratzfestigkeit und Abriebfestigkeit bei einer hervorragenden Oberflächenhärte und Säurebeständigkeit auf. Überraschenderweise erleiden die Beschichtungen, insbesondere die Klarlackierungen, im praxisnahen AMTEC-Test nur einen Glanzunterschied vor und nach Belastung von weniger als 35, vorzugsweise weniger als 30 und insbesondere weniger als 25 Einheiten, was ihre besonders hohe Kratzfestigkeit untermauert.

[0122] Die Klebschichten verbinden die unterschiedlichsten Substrate auf Dauer haftfest miteinander und haben eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen.

[0123] Desgleichen dichten die Dichtungen die Substrate auf Dauer ab, wobei sie eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen auch i. V. m. der Einwirkung aggressiver Chemikalien aufweisen.

[0124] Demzufolge weisen die auf den vorstehend aufgeführten technologischen Gebieten üblicherweise angewandten grundierten oder ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer Beschichtung beschichtet, mit mindestens einer Klebschicht verklebt, mit mindestens einer Dichtung abgedichtet und/oder mit mindestens einer Folie oder mindestens einem Formteil umhüllt oder verpackt sind, bei einem besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich und ökologisch besonders attraktiv macht.

Beispiele

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Methacrylatcopolymerisats (A)

[0125] In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4l, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomerenmischung respektive Initiatorlösung, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflusskühler, wurden 601 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 °C bis 172 °C eingewogen. Das Lösungsmittel wird auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C wurden eine Monomermischung aus 225,4 g Styrol, 169 g n-Butylmethacrylat, 293 g Cyclohexylacrylat, 225,4 g Hydroxypropylmethacrylat, 202,88 2-Hydroxyethylmethacrylat und 11,2 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden und eine Initiatorlösung von 112,6 g t-Butylperethylhexanoat in 40 g des beschriebenen aromatischen Lösungsmittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomerenmischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatorlösung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140°C gehalten, anschließend mit 119,6 g des beschriebenen aromatischen Lösungsmittels verdünnt und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-% (bestimmt in einem Umluftofen, 1 h bei 130°C). Das Methacrylatcopolymerisat weist eine Hydroxylzahl von 156 mg KOH/g, eine Säurezahl von 10 mg KOH/g, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.700 und Glasübergangstemperatur von +65°C auf.

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung eines Hydroxyl- und Carbamatgruppen enthaltenden Methacrylatcopolymerisats (B)

[0126] In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4l, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomerenmischung respektive Initiatorlösung, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflusskühler, wurden 176,7 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 °C bis 172°C, 188,8 g Methylcarbammat und 345,9 g Cardura® E-10 (Glycidylester der Versatic®-Säure, Firma Shell Chemie) eingewogen. Das Lösungsmittel wurde auf 140 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C wurden eine Monomerenmischung aus 312 g Hydroxyethylmethacrylat, 85,4 g Cyclohexylmethacrylat, 117,41 g Methacrylsäure und 59,6 g des beschriebenen aromatischen Lösungsmittels und eine Initiatorlösung von 73,9 g Azoisovaleronitril in 36,7 g Xylol innerhalb von 1 Stunde gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Der Reaktor wurde mit einer Destillationsbrücke ausgestattet. Anschließend wurde eine Lösung von 2 g Dibutylzinnoxid in 106 g Xylol zugegeben und auf 135 °C aufgeheizt. Die Reaktionsmischung wurde bei 135 °C gehalten und Methanol kontinuierlich abdestilliert bis eine Hydroxylzahl von 90 mg KOH/g erreicht ist (titrimetrische Bestimmung). Anschließend wurde im Vakuum bei 14 °C überschüssiges Methylcarbammat über eine Dauer von zwei

Stunden abdestilliert. Die resultierende Polymerlösung wurde mit Methoxypropanol auf einen Feststoffgehalt von 70 Gew.-% verdünnt (bestimmt in einem Umluftofen, 1 h bei 130 °C). Das Harz wies ein Carbamatäquivalentgewicht CEW von 440 auf. Das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen zu Carbamatgruppen betrug 1:1,4.

Beispiel Herstellung eines Klarlacks und einer Klarlackierung

[0127] 175 g der Methacrylatcopolymerisatlösung (A) des Herstellbeispiels 1, 352 g Methacrylatcopolymerisatlösung (B) des Herstellbeispiels 2, 194 g eines Butanol-veretherten Melaminharzes (Cymel® 1158 der Firma Cytec), 12 g eines blockierten Säurekatalysators (Nacure® 2500 der Firma King Industries), je 10 g Tinuvin® 248 und 123 (Lichtschutzmittel der Firma Ciba), 2 g eines handelsüblichen Verlaufhilfsmittels (Silikonöl) und 212 g Xylol wurden intensiv vermischt. Das Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Carbamatgruppen im Klarlack betrug 1:0,8, und 77 Gew.-% der in den Bindemitteln (A) und (B) enthaltenen Hydroxylgruppen waren primäre Hydroxylgruppen.

[0128] Der Klarlack wurde nass-in-nass auf Prüftafeln, die mit schwarzen Wasserbasislackschichten beschichtet worden waren, appliziert. Die resultierenden Wasserbasislackschichten und Klarlackschichten wurden während 20 Minuten bei 140 °C eingebrannt, wodurch Prüftafeln mit Mehrschichtlackierungen aus einer schwarzen Wasserbasislackierung und einer Klarlackierungen resultierten. Die Mehrschichtlackierungen mit einer schwarzen Wasserbasislackierung wurden deshalb gewählt, weil hieran die Änderung der Appearance durch mechanische Schädigung am besten beobachtet werden konnte.

[0129] Die Kratzfestigkeit wurde nach dem in der Fachwelt bekannten Amtec-Kistler-Test unter Verwendung von 1,5 g/l Quarzfeinstmehl Sikron SH 200 bestimmt (vgl. T. Klimmasch, T. Engbert, Technologietage, Köln, DFO, Berichtsband 32, Seiten 59 bis 66, 1997). Gemessen wird der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung).

[0130] Von den Klarlacken wurden freie Filme erzeugt und diese wurden mittels DMTA untersucht. Als Maß für die Vernetzungsdichte/Kratzfestigkeit wurde das Speichermodul E' im gummielastischen Bereich bestimmt.

[0131] Die angegebenen Ergebnisse bedeuten:

Glanz Ausgangsglanz (20°) vor der Beschädigung
 dGlanz Glanzverlust nach der Beschädigung relativ zum Ausgangsglanz
 E' Speichermodul im gummielastischen Bereich der DMA

	erfindungsgemäßer Klarlack
Glanz	90,2
DGlanz	22,1
E'	2×10^7

[0132] Die Mehrschichtlackierungen zeichneten sich außerdem durch eine besonders hohe Resistenz gegenüber FAM-Prüfkraftstoff (50 Vol.-% Toluol, 30 Vol.-% Isooctan, 15 Vol.-% Diisobutylen, 5 Vol.-% Ethanol gemäß VDA Prüfblatt 621-412, Grundlage DIN-Norm 53 168) aus. Ihre Säurebeständigkeit gemäß dem in der Fachwelt allgemein bekannten Opel-Test GME 60409 war hervorragend.

Patentansprüche

1. Beschichtungsstoffe, enthaltend

(A) mindestens ein Hydroxylgruppen enthaltendes (Meth)Acrylat(co)polymerisat mit einer OH-Zahl von 100 bis 250 mg KOH/g, einer Säurezahl von 0 bis 35 mg KOH/g, einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 1.200 bis 20.000 Dalton und einer Glasübergangstemperatur von maximal +70°C,
 (B) mindestens eine Carbamatgruppen und Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 150 mg KOH/g, einem Carbamatäquivalentgewicht CEW von 250 bis 700 g/Äquivalent und einem

Äquivalentverhältnis von Hydroxyl- zu Carbamatgruppen von 1:20 bis 1:0,5 und
(C) mindestens ein Aminoplastharz;
wobei

(I) mindestens 10 Äquivalent-% der in den (Meth)Acrylat(co)polymerisaten (A) und/oder den Verbindungen (B) enthaltenen Hydroxylgruppen primäre Hydroxylgruppen sind, und wobei

(II) die Beschichtungsstoffe nach ihrer Aushärtung ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $1,5 \cdot 10^7$ Pa aufweisen, wobei das Speichermodul E' mit der Dynamisch-Mechanischen-Thermo-Analyse (DMTA) an homogenen freien Filmen einer Schichtdicke von 40 ± 10 μm gemessen worden ist.

2. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur der (Meth)Acrylat(co)polymerisate (A) bei -40 bis $+70^\circ\text{C}$ liegt.

3. Beschichtungsstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die (Meth)Acrylat(co)polymerisate (A) eine Hydroxylzahl von 160 bis 220 mg KOH/g und/oder ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.500 bis 15.000 Dalton aufweisen.

4. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Methacrylat-copolymerisate (A) durch Copolymerisation, von
(a1) 10 bis 51 Gew.-% 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder einer Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat,
(b1) 0 bis 36 Gew.-% eines von (a1) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
(c1) 28 bis 58 Gew.-% eines von (a1) und (b1) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der (Meth)acrylsäure mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
(d1) 0 bis 3 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
(e1) 0 bis 40 Gew.-% eines Vinylaromaten und/oder eines von (a1), (b1), (c1) und (d1) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren herstellbar sind, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1), (b1), (c1), (d1) und (e1) stets 100 Gew.-% ergibt.

5. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Methacrylat-copolymerisate (A) durch Copolymerisation, von
(a2) 10 bis 51 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen Methacrylsäureesters, bevorzugt Hydroxypropylmethacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat, oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, bevorzugt eines Gemisches aus Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat,
(b2) 0 bis 36 Gew.-% eines von (a2) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
(c2) 28 bis 58 Gew.-% eines von (a2) und (b2) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der (Meth)acrylsäure mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
(d2) 0 bis 3 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
(e2) 0 bis 40 Gew.-% Vinylaromaten und/oder eines von (a2), (b2), (c2) und (d2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren herstellbar sind, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a2), (b2), (c2), (d2) und (e2) stets 100 Gew.-% ergibt.

6. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (B) ein Hydroxylgruppen und Carbamatgruppen enthaltendes (Meth)Acrylat(co)polymerisat ist.

7. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (B) eine Hydroxylzahl von 15 bis 120 mg KOH/g aufweist.

8. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (B) ein Carbamatäquivalentgewicht (CEW) von 300 bis 600 g/Äquivalent aufweist.

9. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Carbamatgruppen der Verbindung (B) 1:15 bis 1:0,8 beträgt.

10. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Hydroxylgruppen der Bestandteile (A) und (B) zu den Carbamatgruppen der Verbindung (B) 1:10 bis 1:0,5 beträgt.

11. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 15 Äquivalente der in den (Meth)Acrylat(co)polymerisaten (A) und/oder den Verbindungen (B) enthaltenen Hydroxylgruppen primäre Hydroxylgruppen sind.

12. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel (C) ein Melaminharz oder eine Aminoplastharzmischung mit einem Anteil von mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf die Aminoplastharzmischung, an Melaminharz ist.

13. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein weiteres, von (C) verschiedenes Vernetzungsmittel (D), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus mit den Hydroxylgruppen von (A) bzw. (B) unter Ether- und/oder Esterbildung vernetzenden Komponenten und/oder blockierten und/oder unblockierten Polyisocyanaten, enthalten.

14. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Zusatzstoff (E) und/oder mindestens ein Pigment (F) enthalten.

15. Beschichtungsstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die sie nach ihrer Aushärtung ein Speichermodul E' von mindestens $5 \cdot 10^7$ Pa aufweisen.

16. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, bei dem man

(A) mindestens ein Hydroxylgruppen enthaltendes (Meth)Acrylat(co)polymerisat,

(B) mindestens eine Carbamatgruppen und Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung und

(C) mindestens ein Aminoplastharz,

miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestandteile der Beschichtungsstoffe so ausgewählt werden, dass

(I) mindestens 10 Äquivalent-% der in den (Meth)Acrylat(co)polymerisaten (A) und/oder den Verbindungen (B) enthaltenen Hydroxylgruppen primäre Hydroxylgruppen sind und dass

(II) die Beschichtungsstoffe nach ihrer Aushärtung ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $1,5 \cdot 10^7$ Pa aufweisen, wobei das Speichermodul E' mit der Dynamisch-Mechanischen-Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden ist.

17. Verwendung der Beschichtungsstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteile und freitragenden Folien.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen Klarlackierungen oder pigmentierte Lackierungen sind.

19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen Mehrschichtlackierungen sind.

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen Klarlackierungen von Mehrschichtlackierungen sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen