

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 000 608

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78200107.7

(51) Int. Cl.²: C 08 F 220/32, C 09 D 3/80,
C 08 G 18/62

(22) Anmeldetag: 18.07.78

(30) Priorität: 20.07.77 DE 2732003

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3(24) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL SE(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Werk Albert Postfach 12 9101
D-6200 Wiesbaden. (DE)(72) Erfinder: Kataimbas, Themistoklis
Gryphusstrasse 3
D-2000 Hamburg 90. (DE)

(52) Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln löslichen, hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten sowie Überzugsmasse bzw. Bindemittel für Lacke.

(57) Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln löslichen hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten, in organischen Lösungsmitteln durch Copolymerisation von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, Acrylaten, gegebenenfalls weiteren äthylenisch ungesättigten anpolymerisierbaren Monomeren unter gleichzeitiger Veresterung mit Glycidylestern von α -Alkylalkanmonocarbonsäuren und/oder von α , α -Dialkylalkanmonocarbonsäure durch Erhitzen in Anwesenheit eines Polymerisationsinitiators, wobei ein Gemisch aus einem inerten organischen Lösungsmittel und

als 10 Gew.-% beträgt und wobei der Anteil der Komponente g höchstens 20 Gew.-%, vorzugsweise unter 10 Gew.-% beträgt, sowie flüssige, organische Lösungsmittel enthaltende Überzugsmassen und Bindemittel für Einbrennlacke, die die genannten Copolymerisate und Aminoaldehydharze oder Polyisocyanate enthalten.

- a) Glycidylestern mit der Summenformel $C_{12-14}H_{22-28}O_3$ auf 90 bis 200°C erhitzt wird und ein Gemisch, bestehend aus
- b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
 - c) Hydroxylalkylacrylaten und/oder Hydroxylalkylmethacrylaten,
 - d) Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten,
 - e) ungesättigten Fettsäuren mit 11 bis 22 C-Atomen mit Jodzahlen von 90 bis 240, gegebenenfalls
 - f) weiteren äthylenisch ungesättigten anpolymerisierbaren Monomeren und gegebenenfalls
 - g) gesättigten Fettsäuren
- umgesetzt wird, wobei die Komponenten a, b, c, d, e und gegebenenfalls f und g in solchen Mengen eingesetzt werden, daß ihre Summe 100 Gew.-% ergibt, wobei der Gehalt der Komponenten höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger

EP 0 000 608 A1

0000608

Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln löslichen, hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten sowie Überzugsmasse bzw. Bindemittel für Lacke.

Hoechst Aktiengesellschaft,
6230 Frankfurt/Main 80

Auslandstext zu
P 27 32 693.8
vom 20. Juli 1977
(Hoe 77/R 005)

- Es sind zahlreiche Vorschläge bekanntgeworden, lösungsmittelbeständige und alkalibeständige Lacke durch Umsetzen von Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Mischpolymerisaten herzustellen und zu Überzügen zu verarbeiten. In der deutschen Auslegeschrift 12 47 006 ist ein Verfahren zur Herstellung alkalifester Flächengebilde nach dem Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren beschrieben, die aus hydroxylgruppenhaltigen Mischpolymerisaten und Polyisocyanaten erhalten werden, die jedoch nach einer drei- bis viertägigen Reaktionszeit bei 20°C nicht ausreichend wasserbeständig sind. Diese nach diesem bekannten Verfahren erhaltenen Überzüge eignen sich daher nicht als Decklacke für wetterbeständige Außenlackierungen, da nach kürzester Zeit Blasenbildung auftritt und die Haftfestigkeit des Lackes auf den verschiedenen metallischen Untergründen nachläßt und dadurch sich der Lack vom Untergrund abhebt.

Es ist auch bekannt, daß Polyhydroxyverbindungen von Polyolen mit Polyisocyanaten zu härten sind, um vernetzte Lacküberzüge mit guten Beständigkeitseigenschaften zu erhalten. Diese Kombinationen zeigen ebenfalls eine zu geringe Wasserbeständigkeit und geringere Wetterbeständigkeit der ausgehärteten Lackschichten.

In der französischen Patentschrift 1 556 309 ist ein Überzugsmittel beschrieben, welches Lösungsmittel enthält und als filmbildende Bestandteile

A. ein Copolymeres, bestehend aus

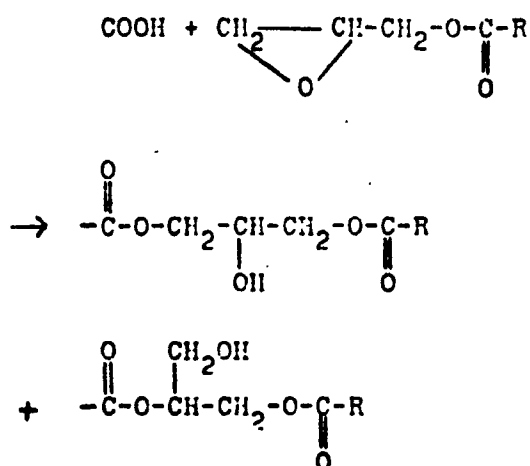
- 5 1. 2 - 50 Gew.-Teilen eines Additionsproduktes im Verhältnis
 1 : 1 einer Carboxylgruppe einer α,β -äthylenisch ungesättigten Säure und einer Epoxydgruppe eines Glycidylesters einer aliphatischen Carbonsäure mit tertiären C-
10 Atomen, bei dem die aliphatische tert. Gruppe 4 - 26 C-
 Atome enthält, und
 2. 98 - 50 Gew.-Teile ungesättigter copolymerisierbarer Monomere, und wobei die Gesamtmenge von 1 und 2 sich zu 100 Gew.-Teile ergänzt und
- 15 B. mindestens ein Polyisocyanat, welches mindestens 2 Isocyanatgruppen in seinem Molekül enthält und wobei das Polyisocyanat zu dem Copolymeren in einer Menge von 0,2 - 5 Äquivalenten, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Copolymeren, enthält

Wie die Beispiele in dieser französischen Patentschrift in der Tabelle 1 auf Seite 5 zeigen, enthalten die dort beschriebenen
20 Mischpolymerisate mindestens ein Acrylat oder ein Methacrylat - in den meisten Fällen sogar Methacrylate und Acrylate gleichzeitig anpolymerisiert.

Diese bekannten Überzugsmittel liefern jedoch Filme, die sehr flexibel sind und keine große Lösungsmittelbeständigkeit besitzen.

- 25 In der französischen Patentschrift 13 90 572 ist ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren beschrieben, bei dem man in einem Lösungsmittel eine α,β -ungesättigte Carbonsäure oder eines ihrer Derivate mit einer oder mehreren anderen Vinylmonomeren in Gegenwart eines Katalysators copolymerisiert und gleichzeitig oder
30 nacheinander das Reaktionsprodukt mit einem Glycidylester dem Reaktionsschema:

- 3 -



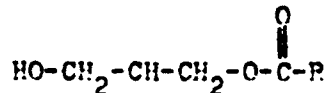
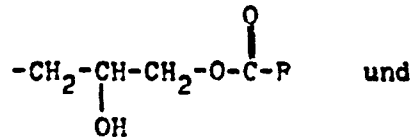
umsetzt, wobei R ein aliphatischer oder aromatischer Rest ist, 5 der auch substituiert sein kann, der entweder gesättigt ist oder eine oder mehrere Äthylenisch ungesättigte Bindungen enthält.

Wie die Beispiele dieser französischen Patentschrift zeigen, enthalten die Mischpolymerisate neben dem Styrol mehrere Acrylate oder Gemische aus Acrylaten und Methacrylaten oder 10 mehrere Methacrylate. Außerdem ist im Resumé dieser französischen Patentschrift unter dem Buchstaben D erwähnt, daß die dort beschriebenen Copolymeren für Überzugsmittel Verwendung finden können, die durch Zusammenmischen mit einem Isocyanat- 15 präpolymeren oder einem Polyisocyanat erhalten worden sind. Auch die Überzugsmittel der dort geschilderten Art weisen nach der Aushärtung eine relativ große Elastizität auf und sind daher durch Lösungsmittel noch angreifbar.

In der USA-Patentschrift 33 30 814 sind bereits Hydroxylgruppen enthaltende Copolymere beschrieben, die aus monoäthylenisch un- 20 gesättigten Monomeren aufgebaut sind, eine Sfürezahl bis 40 aufweisen und mindestens 5 Gewichtsprozent Äthylenisch ungesättigte Carbonsäureeinheiten mit aktiven Wasserstoffatomen besitzen, die eine Struktur aus den ausgesuchten Gruppierungen, bestehend aus

0000608

- 4 -



besitzen, worin R ein tertiärer aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit der Struktur



ist, worin R_1-CH_3 und R_2 und R_3 Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellen und wobei nach Anspruch 6 die monoäthylenisch ungesättigten Monomeren Styrol und Acrylsäure sind und das Polymere eine Säurezahl von 5 bis 40 besitzt.

10 Diese bekannten Copolymere können allein als einbrennbare Überzugsmittel (a.a.O. Spalte 1, Zeilen 56-61) Verwendung finden. Es wird auch die Kombination dieser Copolymerisate mit Aminoplastharzen (a.a.O. Spalte 3, Zeilen 52-62), Phenolformaldehydharzen (a.a.O. Spalte 3, Zeilen 63-66) verwendet; zusätzlich
15 können Epoxypolyäther (a.a.O. Spalte 3, Zeilen 67-75) mitverwendet werden. Diese Überzugsmittel werden 30 bis 120 Minuten bei 121 bis 205°C eingebrannt. Jedoch wird die Verwendung dieser Copolymerisate zusammen mit Polyisocyanaten nicht in Betracht gezogen. Außerdem enthalten diese auch keine einpolymerisierten
20 ungesättigten Fettsäuren.

In der DT-AS 20 21 178 ist ein Verfahren zur Herstellung von Überzügen aus Polyhydroxylverbindungen auf der Basis von Hydroxylgruppen enthaltenden Mischpolymerisaten, die Umsetzungsprodukte aus Gemischen von polymerisierbaren Vinylverbindungen, die α,β -
25 äthylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren und Styrol

bzw. deren Derivate enthalten, und Glycidylestern sind sowie Polyisocyanaten in Lösungsmitteln ohne aktive Wasserstoffatome durch Formgebung unter Entfernen des Lösungsmittels beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- 5 A. 70 - 94 Gew.-% hydroxylgruppenhaltige Mischpolymerisate, hergestellt aus:
- a) 38 - 70 Gew.-% Styrol oder Alkylstyrol, deren Alkylgruppen 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen bzw. eines Gemisches solcher Alkylstyrole,
 - 10 b) 3 - 15 Gew.-% einer α, β -Äthylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure und Umsetzung unter Veresterung mit
 - c) 10 - 40 Gew.-% Glycidylestern von α -Alkylalkanmonocarbonsäuren und/oder α, α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren der Summenformel $C_{12-14}H_{22-26}O_3$, wobei die Mengen der Verbindungen a bis c sich zu 100 Gew.-% ergänzen müssen und die
 - 15 Komponente b in bezug auf die Komponente c in äquivalenten Verhältnissen zwischen der Carboxylgruppe und der Glycidylgruppe eingesetzt worden ist, so daß durch die Veresterung eine freie Hydroxylgruppe gebildet wurde und
 - 20 B. 6 - 30 Gew.-% organisches Polyisocyanat, wobei A und B zusammen Zahlenwerte von 100 Gew.-% ergeben müssen, einsetzt.

Die erhaltenen Überzüge befriedigen jedoch nicht bei hohen Ansprüchen an die Oberflächenhärte, Flexibilität und Brillanz, insbesondere wenn die Vernetzung durch Umsetzung mit Melaminharzen bzw. Polyisocyanaten im unteren Mengenbereich erfolgt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten zur Verfügung zu stellen, die bei der Verwendung zusammen mit Amino-aldehydharzen oder mit Polyisocyanaten Überzugsmittel herzustellen gestatten, deren Filme sich durch verbesserte Oberflächenhärte, insbesondere durch verbesserte Kratzfestigkeit, Flexibilität und Brillanz auszeichnen. Hervorzuheben ist, daß die neuen Copolymerisate gestatten, Lacke mit höherem Festkörpergehalt herzustellen. Außerdem fällt die

Löslichkeit der neuen Copolymerisate in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von etwa 120 bis 200°C auf. Besonders bemerkenswert ist, daß bereits bei der Vernetzung mit organischen Polyisocyanaten unter Verwendung derselben im unteren Mengenbereich bei auf 5 dieser Basis hergestellten lufttrocknenden Überzugsmitteln nach dem Auftragen Überzüge mit vorteilhaften Eigenschaften erhalten werden, für die bisher mit den herkömmlichen Copolymerisaten ein höherer Anteil von Polyisocyanaten verwendet werden mußte.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln löslichen hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten, in organischen Lösungsmitteln durch Copolymerisation von Acrylsäure und/oder oder Methacrylsäure, Acrylaten, gegebenenfalls weiteren äthylenisch ungesättigten anpolymerisierbaren Monomeren unter gleichzeitiger Veresterung mit Glycidylestern von 1-Alkylalkylmonocarbonsäuren und/oder von 1,1-Dialkylalkylmonocarbonsäuren durch Erhitzen in Anwesenheit eines Polymerisationsinitiators, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus einem inerten organischen Lösungsmittel und

- a) Glycidylestern von 1-Alkylalkylmonocarbonsäuren und/oder von 1,1-Dialkylalkylmonocarbonsäuren mit der Summenformel $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ auf 90 bis 200°C erhitzt wird und ein Gemisch, bestehend aus
- 20 b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
- c) Hydroxylalkylacrylaten und/oder Hydroxyalkylmethacrylaten,
- d) Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten,
- e) ungesättigten Fettsäuren mit 11 bis 22 C-Atomen mit Jodzahlen von 90
- 25 bis 240, gegebenenfalls
- f) weiteren äthylenisch ungesättigten anpolymerisierbaren Monomeren, umgesetzt wird, wobei die Komponenten a, b, c, d, e und gegebenenfalls f in solchen Mengen eingesetzt werden, daß ihre Summe 100 Gew.-% ergibt. Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Ansprüchen 30 2 bis 10 definiert.

Bei der Durchführung der Copolymerisation werden als inerte organische Lösungsmittel die in der Lackindustrie üblichen organischen Lösungsmittel einzeln oder im Gemisch wie Acetone, Methyläthyl-, -isopropyl- oder -isobutylketone oder Cyclohexanon, n- oder Isopropanol, n-tert.- oder Isobutanol, Essigsäureäthyl-, -butyl- oder -amylester, Glykolmonomethyl-, 35 -äthyl- oder -butyläther, Glykolmonomethyl-, -äthyl- oder -butylätheracetat, Acetessigsäuremethyl-, -äthyl-, -butylester,

Milchsäurebutylester, Diacetonalkohol, Benzol, Toluol, Xylol und/oder aromatische Lösungsmittelgemische mit einem Siedebereich von 140 bis 200°C verwendet, vorzugsweise Kohlenwasserstoffe. Die aromatischen Lösungsmittel dürfen bis zu 50 Gew.-% aliphatische Verbindungen mit den Siedegrenzen von 140 bis 220°C enthalten. Bevorzugt sind solche organischen Lösungsmittel, einzeln oder im Gemisch, die einen Siedebereich von 140 bis 220°C besitzen. Soweit die Copolymerisate zur Herstellung von Überzugsmitteln dienen, die durch Polyisocyanate vernetzt werden, werden nur solche Lösungsmittel oder deren Gemische verwendet, die frei von aktiven Wasserstoffatomen sind.

Als Komponente a wird Glycidylester von α -Alkylalkanmonocarbonsäuren und/oder α,α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren folgender Summenformel $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ einzeln oder im Gemisch verwendet. Dem Glycidylrest im Glycidylester der α -Alkylalkanmonocarbonsäuren und/oder α,α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren kommt die Summenformel C_3H_5O zu. Die α -Alkylalkansäuren- und α,α -Dialkylalkansäuren-Gemische stellen Monocarbonsäuren dar, die eine C_9 -, C_{10} - und C_{11} -Kette enthalten.

Die Herstellungsverfahren zur Herstellung der vorstehend genannten α -Alkylalkanmonocarbonsäuren basieren auf der Pionierarbeit des Dr. H. Koch vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Säuren sind völlig gesättigt und sind am α -ständigen Kohlenstoffatom sehr stark substituiert. Säuren mit zwei Wasserstoffatomen am α -Kohlenstoffatom sind nicht vorhanden und nur 6 - 7 % dieser Säuren enthalten ein Wasserstoffatom. Außerdem kommt zyklisches Material vor (Deutsche Farbenzeitschrift Heft 10/16. Jahrgang, Seite 435). Bevorzugt werden solche α -Alkylalkanmonocarbonsäuren und/oder α,α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren eingesetzt, die durch Umsetzung von Tripropylen, Kohlenmonoxyd und Wasser erhalten worden sind und fast nur aus stark verzweigten Monocarbonsäuren mit 10 C-Atomen bestehen.

Als Komponente c werden Hydroxyalkylacrylate und/oder Alkylmethacrylate einzeln oder im Gemisch eingesetzt. Als Beispiel hierfür werden genannt Hydroxyalkylmethacrylate und -Acrylate mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, wie Hydroxyäthylacrylat, 5 Hydroxyäthylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxy-n- und/oder -iso-propylacrylat, Hydroxy-n-butylacrylat und Hydroxy-n-butylmethacrylat.

Als Komponente d werden Alkylacrylate und/oder Alkylmethacrylate einzeln oder im Gemisch eingesetzt. Als Beispiel hierfür werden 10 genannt Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat und Methylacrylat, Äthylacrylat, n- und/oder iso-Propylacrylat, n- und/oder tertiäres Butylacrylat, Hexylacrylat und 2-Äthylhexylacrylat. Eine bevorzugte Gruppe von 15 Monomeren sind Alkylacrylate und/oder Alkylmethacrylate mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, da diese Polymerisate ein Produkt von hoher Qualität bilden.

Als ungesättigte Fettsäuren mit 11 bis 22 C-Atomen mit Jodzahlen von 90 bis 140 seien beispielhaft genannt Elaeostearinsäure, 20 Licansäure, Parinarsäure, Linolensäure mit isolierten und konjugierten Doppelbindungen, Linolsäure mit isolierten und konjugierten Doppelbindungen. Weiterhin eignen sich als Zumischung zu den vorstehend genannten ungesättigten Fettsäuren solche mit 11 bis 22 Kohlenstoffatomen, die über mindestens eine ungesättigte 25 Kohlenstoffdoppelbindung in der Kette verfügen, alle in natürlichen fetten Ölen vorkommenden ungesättigten Fettsäuren, wie z.B. Palmitoleinsäure, Petroselinensäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure, Arachidonsäure, Clupanodonsäure usw. Der Gesamtgehalt dieser mindestens einfach ungesättigten Fettsäuren darf jedoch 30 30 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz, nicht überschreiten. Vorzugsweise liegt der Gehalt an diesen Fettsäuren jedoch unter 10 Gew.-%. Der Anteil an gesättigten Fettsäuren, der immer vorhanden ist, wenn Fettsäuregemische, wie sie durch Verseifung

- natürlicher Öle gewonnen werden, soll 20 Gew.-% nicht überschreiten, möglichst sogar unter 10 Gew.-% liegen. Als ungesättigte Fettsäuren können ferner die durch Dimerisierung bzw. Oligomerisierung ungesättigter Fettsäuren erhaltenen mehrbasischen
- 5 Säuren sowie cyclisierte monobasische Säuren verwendet werden. Bevorzugt werden ungesättigte Fettsäuregemische verwendet, wie sie aus natürlichen pflanzlichen und tierischen ungesättigten Fetten durch Verseifung erhalten werden. Weiterhin sind aber auch geeignet: Fettsäuren aus dehydratisiertem Rizinusöl, die einen
- 10 hohen Anteil an konjugierter Linolsäure enthalten. Gegebenenfalls können als weitere äthylenisch ungesättigte anpolymerisierbare Monomeren folgende Verbindungen Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrat, Vinylbutyrat, Vinylaurat, Vinylisopropionat, Vinylstearat, Vinylolinoleat, Vinylbenzoat, Vinyl-
- 15 chlorid, Vinylidenchlorid, Methylvinyläther, Isopropylvinyläther, Butylvinyläther, Acrylnitril, Acrylamid, Veo Va 911 (Vinylester von α -Alkylalkanmonocarbonsäuren und/oder α,α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren, hauptsächlich bestehend aus tertiären Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen,
- 20 die aus Olefinen mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen nach einer modifizierten Kochreaktion hergestellt worden sind), Veo Va 10 aus Propylentrimeren, die ebenfalls nach der Kochreaktion hergestellt worden sind), verwendet werden.

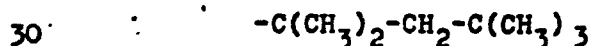
- Das Herstellen der neuen Mischpolymerisate erfolgt durch Lösungs-
- 25 mittelpolymerisation, wobei man das Monomere a im Reaktionskessel gemeinsam mit den Lösungsmitteln erhitzt und dann die anderen Monomeren b bis e, in Anwesenheit der Initiatoren, eventuell auch in Gegenwart von Kettenabbrechern, zur Reaktion bringt, wobei die Kondensationsreaktion und Polymerisationsreaktion gemeinsam ablaufen.
- 30 In bevorzugter Ausführungsform löst man den Glycidylester im Lösungsmittel und fügt bei erhöhter Temperatur - etwa 140 bis 170°C - die Monomeren b bis c mit den Initiatoren und Kettenabbrechern hinzu und kondensiert und polymerisiert gemeinsam. Als Initiatoren sind beispielsweise zu nennen: Azoverbindungen,
- 35 Peroxydverbindungen, beispielsweise Benzoylperoxyd, Cumolhydroperoxyd, di.-tert.-Butylperoxyd; Dilauroylperoxyd, tert.-Butyl-

0000608

hydroperoxyd, Dicumylperoxyd, Dibenzoylperoxyd, tert.-Butylperoxyd, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperisononanat. Die Umsetzungszeit beträgt im allgemeinen 5-12 Stunden.

- 5 Die verätherten (alkylierten) Aminoplaste werden durch Alkylierung eines Kondensats aus einem Aldehyd und Harnstoff, N,N'-Äthylenharnstoff, Dicyandiamid oder Aminotriazinen mit Cyclohexanol oder einem 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanol erhalten. Es können sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche alkylierte Aminoplaste verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie in dem organischen Lösungsmittel löslich sind, das zur Herstellung der Überzugsmasse verwendet wird. Es können daher wasserlösliche Kondensate, wie die methylierten Dimethylolharnstoffkondensate verwendet werden, wenn die Alkylierung mit Alkanol weitgehend, und vorzugsweise im wesentlichen 100 %, durchgeführt wurde, so daß das alkylierte Kondensat im organischen Lösungsmittel löslich ist. Im allgemeinen sollten die alkylierten Aminoplaste wenigstens 80 % und vorzugsweise 100 % Methylgruppen enthalten, die mit Cyclohexanol oder einem 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanol alkyliert sind. Vorzugsweise werden Alkylierungsprodukte verwendet, die mit 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen erhalten wurden. Die butylierten Produkte sind wegen ihrer größeren Verträglichkeit mit einer großen Anzahl von Mischpolymeren und Lösungsmitteln besonders vorteilhaft.

Für die Herstellung des Aminoplastes geeignete Aminotriazine sind Melamin, Acetoguanamin, Benzoguanamin, Formoguanamin, N-(t-Butyl)-melamin, N-(t-Octyl)-melamin, bei dem die t-Octylgruppe die Formel



hat, Ammelin, 2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-phenyl-p-hydroxy-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 6-Methyl-2,4-diamino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Trihydrazin-1,3,5-triazin, 2,4,6-Triäthyl-triamino-1,3,5-triazin oder N,N-Di-(C₁-C₄)-alkylmelamine, wie 35 N,N-Dimethylmelamin. Als Aldehyd eignet sich zwar jeder beliebige Aldehyd, wie Acetaldehyd, Crotonaldehyd und crolein, doch

werden die mit reversiblen Polymeren des Formaldehyds, wie Paraformaldehyd, hergestellten Kondensate bevorzugt.

Am bevorzugtesten wird als ein veräthertes Aminoaldehydharz ein Kondensationsprodukt aus einem Mol Melamin und 4 Molen Formaldehyd verwendet, wobei ca. zwei Methylolgruppen unveräthert und zwei weitere Methylolgruppen mit Methanol veräthert vorliegen und als 70 gew.-%ig in Isobutanol gelöstes Kondensationsprodukt eine Viskosität von 300 bis 600 Sekunden, gemessen im DIN-Becher mit einer 4 mm Auslauföffnung bei 20°C, aufweist.

- 10 Als Polyisocyanate können beispielsweise eingesetzt werden: Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, Cyclohexylen-1,4-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, 1-(Isocyanato-phenyl)-äthylisocyanat oder die Xylylendiisocyanate, fluorsubstituierte Diisocyanate, Äthylenglykoldiphenyläther-2,2'-diisocyanat, Diäthylenglykoldiphenyläther-2,2'-diisocyanat, 1,1'-Dinaphthyl-2,2'-diisocyanat, Biphenyl-2,4'-diisocyanat, Biphenyl-4,4'-diisocyanat, Benzophenon-3,3'-diisocyanat, Fluoren-2,7-diisocyanat, Anthrachinon-2,6-diisocyanat, Pyren-3,8-diisocyanat, 20 Chrysen-2,8-diisocyanat, 1-Methylbenzol-2,4,6-triisocyanat, Naphthalin-1,3,7-triisocyanat, Biphenylmethan-2,4,4'-triisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, 3'-Methoxyhexan-diisocyanat, Octan-diisocyanat-1,4-diäthylbenzol, ω,ω-Diisocyanat-1,4-dimethylnaphthalin, Cyclohexan-1,2-diisocyanat, 1-Isopropyl-25 benzol-2,4-diisocyanat, 1-Chlorbenzol-2,4-diisocyanat, 1-Fluorbenzol-2,4-diisocyanat, 1-Nitrobenzol-2,4-diisocyanat, 1-Chlor-4-methoxybenzol-2,5-diisocyanat, Azobenzol-4,4'-diisocyanat, Benzolazonaphthalin-4,4'-diisocyanat, Diphenyläther-2,4-diisocyanat und Diphenyläther-4,4'-diisocyanat.

- 30 An Stelle der Polyisocyanate können auch Polyisocyanate abspaltende Verbindungen Verwendung finden, ferner Isocyanatgruppen enthaltende Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Polyisocyanaten, beispielsweise das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Trimethylolpropan mit 3 Mol Toluylen-diisocyanat, ferner trimerisierte oder polymerisierte Isocyanate, wie sie etwa in der 35 deutschen Patentschrift 951 168 beschrieben sind. Außerdem

kommt auch ein Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Wasser und 3 Mol Hexamethylendiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 16-17 Gew.-% in Frage. Besonders bevorzugt ist das zuletzt genannte Umsetzungsprodukt aus Wasser und Hexamethylendiisocyanat. Der NCO-Gehalt des Umsetzungsproduktes gilt für eine 75 gew.-%ige Lösung in Xylol/Äthylglykolacetat.

Das Mischpolymere und das Aminoplast werden im Verhältnis von 50 - 95, vorzugsweise 55 - 80 Teilen des Mischpolymeren und von 5 - 50, vorzugsweise 20 - 45 Teilen des Aminoplastes im organischen Lösungsmittel gelöst. Die Mengenverhältnisse des Mischpolymeren und des alkylierten Aminoplastes sind so zu wählen, daß sich die beiden Komponenten sowohl in der Überzugslösung als auch im fertigen Film vertragen. Es kann jede geeignete Konzentration des Mischpolymeren und des Aminoplastes im Lösungsmittel von z.B. 1 bis 50 Gew.-% zur Anwendung kommen. Ist ein Pigment anwesend, so liegt der Gesamtgehalt der Feststoffe in der Überzugsmasse zwischen 5 und 75 Gew.-%. Das Verhältnis von Pigment zu Bindemittel (Mischpolymere plus Aminoplast) kann zwischen 1:20 und 20:1 liegen.

Als Lösungsmittel für diese Überzugsmassen bzw. Bindemittel können diejenigen für sich oder im Gemisch verwendet werden, die oben schon für die Copolymerisation genannt sind (außer den Acetessigsäureestern), ferner Ester, wie Äthyl-, Butyl-, Amyl-, Äthoxyäthyl- oder Methoxyäthyllactate oder -propionate; Ketone, wie Dioxan oder Isophoren; Alkohole, wie Amylalkohole und Cyclohexanol; Äther, wie Diäthyläther und verschiedene andere Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Acetonitril, Nitromethan, Nitroäthan, Nitropropan oder Nitrobutan, sowie Gemische von zwei oder mehreren Lösungsmitteln der gleichen Gruppe sowie von mehreren oder von allen der vorstehend aufgeführten Gruppen.

Als Pigmente können zugesetzt werden: anorganische Pigmente, wie Chromgelb, Preußischblau, Braunschweiger Grün; Titanpigmente, z.B. Titandioxyd, gestreckte Titanpigmente (die entweder mit gefällten oder natürlichen Streckmitteln gestreckt sind, wie

Erdalkalisulfaten, z.B. Calciumsulfat und Bariumsulfat); getönte Titanpigmente, Titanate, wie Barium-, Zink-, Blei- und Magnesium-titanate. Auch andere Arten anorganischer Pigmente können verwendet werden, z.B. Zinksulfidpigmente, wie Zinksulfid, Lithopon, auf Calciumgrundlage, mit natürlichen Streckmitteln gestrecktes Zinksulfid, Zinkoxyd oder Antimonoxyd oder organische Pigmente, d.h. organische Farbstoffe, die frei von Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder anderen wasserlöslichmachenden Gruppen sind. Unter den Begriff "Pigment" fallen auch andere wasserunlösliche organische Farbstoffe, z.B. die Calcium- oder Bariumlacke von Azolackfarbstoffen.

Die neuen Überzugsmassen können auf beliebige Weise auf die Substrate aufgebracht werden, z.B. durch Streichen, Aufsprühen, Eintauchen, Walzen. Sie werden dann getrocknet und durch Erhitzen gehärtet. Im allgemeinen ist es nicht erforderlich, Härtungskatalysatoren zuzugeben. Gegebenenfalls kann jedoch ein Säurekatalysator zugesetzt werden. Die Menge eines solchen Katalysators kann zwischen 0,1 und 1 Gew.-% liegen, bezogen auf das Gewicht des Aminoplastes. Die Verwendung eines Härtungskatalysators ist dann zweckmäßig, wenn niedrige Härtungstemperaturen notwendig sind. Bei Verwendung von Härtungskatalysatoren kann das Unlöslichmachen einfach durch Trocknen und Altern bei Raumtemperatur erreicht werden. Härtungskatalysatoren, die zum Härten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können, sind alle Säurekatalysatoren, einschließlich aller organischen und anorganischen Säurekatalysatoren. Zum Beispiel kann man eine katalytische Menge von Schwefel- oder Salzsäure oder von deren Salzen zugeben, z.B. Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid oder eine organische Säure, wie Essigsäure, Phthalsäure, Benzoesäure, Toluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure oder das Monosalz der Maleinsäure mit Triäthylamin. Das Trocknen der Überzüge kann bei erhöhten Temperaturen, z.B. 60 bis 104°C erfolgen. Das Härten kann bei 82 bis 232°C vorgenommen werden, gleichgültig, ob ein Katalysator verwendet wurde oder nicht. Die Härtezeit kann im oberen Temperaturbereich von etwa 232°C zwischen 1/2 und 2 Minuten und im unteren Temperaturbereich von etwa 82°C zwischen 1 und 2 Stunden liegen. Besonders zweckmäßig wird das Härten 15 bis 30 Minuten bei 149°C vorgenommen.

Auch die Umsetzungsprodukte derartiger Verschnitte mit Polyisocyanaten liefern alkaliresistente Überzüge mit ähnlichen Eigenschaften wie die oben beschriebenen, wobei insbesondere die relativ schnelle Trocknungszeit auffällt.

- 5 Das Verfahren kann zur Herstellung von Überzügen oder Beschichtungen auf Unterlagen verschiedenster Art, z.B. porösen oder nicht porösen Unterlagen, wie textilen Vliesen, Leder oder Kunststoffen, eingesetzt werden. Besonders hervorgehoben sei die Herstellung von Überzügen auf Holz oder Metallen. Man erhält in
10 jedem Fall hochglänzende, sehr oberflächenharte porenfreie elastische und Lösungsmittelbeständige Überzüge, die man sowohl mit starken anorganischen Säuren als auch mit starken Laugen behandeln kann, ohne daß die Überzüge auch nur in geringstem Maße angegriffen werden. Derartige Überzüge zeigen außerdem eine her-
15 vorragende Wetterbeständigkeit und Vergilbungsresistenz.

- Besonders ist hervorzuheben, daß die hergestellten Überzüge oder Beschichtungen auf Aluminiumblechen als Einschichtlackierungen eine ausgezeichnete Haftfestigkeit aufweisen. Die Überzüge und Beschichtungen können vorteilhaft auf Aluminium vorge-
20 nommen werden, indem man nach dem Auftragen der Beschichtungen den Überzug durch eine Temperaturbehandlung bei 40 - 50°C während etwa 30 Minuten vom Lösungsmittel befreit, worauf die Beschichtung bzw. der Überzug in einem klebfreien Zustand vorliegt, so daß die Oberfläche keinen Staub aufnimmt und auch nicht mehr
25 gegen Stoß oder anderen mechanischen Druck empfindlich ist, so daß die so lackierten Gegenstände einer Weiterbearbeitung unterzogen werden können. Nach einer Härtung von 3 bis 4 Tagen bei Raumtemperatur werden dann die maximalen Eigenschaften erreicht. Durch Temperaturerhöhung auf 120°C werden in 30 Minuten ebenfalls
30 die maximalen Eigenschaften erreicht.

bestimmungsfähig sind. Bei Lagerung bei 0 bis -5°C verbleiben die Reaktionslacke der Erfindung für 8 bis 10 Tage im gebrauchsfähigen Zustand. Auch für einen derartig bei tieferer Temperatur gelagerten Reaktionslack der Erfindung gelten die vorstehenden 5 Ausführungen bezüglich der Bestimmungsmöglichkeit der darin enthaltenen Komponenten, die freie OH- bzw. NCO-Gruppen enthalten.

Man bringt die Mischungen aus Lösungsmittelhaltigen hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten und Polyisocyanat auf denkbar einfachstem Wege, etwa nach Zusatz bekannter Hilfsmittel, wie 10 Verlaufmittel, Pigmente oder Farbstoffe, durch Spritzen, Tauchen, Gießen, Bürsten oder sonstige geeignete Maßnahmen auf die entsprechenden Unterlagen auf und trocknet die Überzüge bei Zimmertemperatur; in speziellen Fällen, etwa bei Verwendung von Isocyanatabspaltern, kann ein Einbrennen der Überzüge erfolgen, was 15 sich im wesentlichen nach den verwendeten Unterlagen und den von der Praxis gestellten Anforderungen an die Überzüge richtet. Auch die Mitverwendung von reaktiven Melaminharzen kann von Vorteil sein. Man kann die reaktiven Melaminharze etwa in Mengen bis zu 100 Gew.-% zusetzen, wodurch insbesondere eine Glanzerhöhung im 20 Überzug beobachtet werden kann.

Die Umsetzung und das Aufbringen der Überzüge auf die Unterlage erfolgt in Lösung. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. essigsäure Äthylester, Butylester, Ätherester, Diäthylglykoldiacetat sowie aromatische Verbindungen, wie Benzol, Toluol oder Xylol. Die Konzentration der 25 Lösungen kann in weiten Grenzen schwanken und richtet sich im wesentlichen nach der Löslichkeit der Komponenten. Bevorzugt verwendet man Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 20 - 80 Gew.-%. Für spezielle Anwendungszwecke sind allerdings auch Polymerisationslösungen mit einem niedrigeren Hydroxylgruppengehalt, der zu einer schwächeren Vernetzung führt, von Interesse, beispielsweise 30 für Beschichtungen auf beweglichen Unterlagen. Derartige Copolymerisate sind mit den in der Praxis typischen hydroxylgruppenhaltigen Polyestern und Polyäthern in jedem Verhältnis mischbar und können daher mit diesen verschnitten werden.

Die Umsetzung der hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisate mit den organischen Polyisocyanaten kann dabei je nach dem Verwendungszweck der Umsetzungsprodukte mit 0,5 bis 1,1 NCO-Gruppe pro Hydroxylgruppe durchgeführt werden. Die Umsetzung wird bevorzugt so durchgeführt, daß die Mengen des organischen Polyisocyanats, bezogen auf den Gesamthydroxylgehalt der im Reaktionsgemisch vorliegenden Komponenten pro Hydroxylgruppe, in einer Menge von 0,7 bis 1,0 Isocyanatgruppen vorhanden sind.

- 10 Die flüssigen, organische Lösungsmittel ohne aktive Wasserstoffatome enthaltende Überzugsmassen bzw. Bindemittel für lufttrocknende und einbrennbare Lacke enthalten als wesentliche Bestandteile im allgemeinen 60 bis 94 Gew.-% der Copolymerisate, die nach dem Verfahren gemäß Patent-
15 anspruch 1 hergestellt worden sind und 6 bis 40 Gew.-% der organischen Polyisocyanate. Beide Komponenten müssen sich zu 100 Gew.-% ergänzen.

- Die Reaktionslacke enthalten bei ihrer Verwendung keine Vernetzungskatalysatoren. Sie sind dadurch bei Zimmertemperatur etwa 2 Tage lagerstabil; d.h. der Viskositätsanstieg und die darin sich abspielenden Umsetzungen, die durch die in dem Beschluß des 32. Senats des Bundespatentgerichts der Bundesrepublik Deutschland vom 9. Februar 1971 (BPatGer E 12, Seite 114) angegebene Gleichung wiedergegeben sind,
25 verlaufen in den Reaktionslacken der Erfindung nicht unter starker Reaktion und auch nicht unter beschleunigender Wärmeentwicklung der Reaktion, so daß während dieser Zeit durch chemisch-physikalische Untersuchungen die Ausgangskomponenten in dem Lack durchaus

Beispiel 1

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer ausgestatteten Kolben wird ein Gemisch, bestehend aus 68 g Xylol und 100 g Glycidylester von α, α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren der Summenformel $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ mit einem Epoxyäquivalent von 240 bis 250, im folgenden nur noch mit Glycidylester von α, α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren bezeichnet, auf $154^\circ C$ erhitzt. Dem werden bei $154^\circ C$ im Verlauf von 3 Stunden gleichmäßig folgende Gemische, nämlich

- 1) 20 g Acrylsäure,
71 g Hydroxyäthylmethacrylat,
100 g 2-Äthylhexylacrylat,
159 g Methylmethacrylat,
57 g Ricinenfettsäure mit einer Jodzahl 142 und
- 2) 60 g Xylol,
6 g tert.-Butylperoxyd,
12 g tert.-Butylperoctoat

zugetropft. Anschließend wird noch eine Stunde unter Rückfluß gehalten und dabei werden zusätzlich 2 g tert.-Butylperoctoat zugetropft. Anschließend wird noch 2 Stunden unter Rückfluß bei $145^\circ C$ nachpolymerisiert. Das erhaltene Copolymerisat zeigt eine Viskosität nach Gardner-Holdt von Q-R (60 %ig in Xylol), eine Jodzahl von 18 und eine Hydroxylzahl von 116 sowie eine Säurezahl 8.

Beispiel 2

94 g der vorstehend nach Beispiel 1 erhaltenen Copolymerisatlösung werden mit 50 g hochreaktivem veräthertem Aminoaldehydharz (in 50 %iger Lösung in Alkoholen) - welches in der Firmendruckschrift Reichhold Albert Chemie AG mit der Bezeichnung [®] Resamin MF 577 beschrieben ist -, 20 g Xylol und 0,2 g Kobaltsikkativ (60 %ig an Co) vermischt. Die Zusammensetzung wurde auf phosphatierte Stahlplatten gesprüht und ergab nach 15-minütigem Trocknen an der Luft und 30-minütigem Härten bei $110^\circ C$ einen Film mit einer Dicke von 0,037 mm. Die erhaltenen Überzüge besitzen eine ausgezeichnete Oberflächenhärte, Elastizität und Brillanz.

Beispiel 3

Reaktionslack auf der Basis von 80,3 Gew.-% Mischpolymerisat und 19,7 Gew.-% organischem Triisocyanat, beide bezogen auf das Festkörpergewicht.

- I. 534 g Mischpolymerisat 1-Xylol-Lösung (gelöster Festkörper 60 Gew.-%) werden mit 600 g Titandioxyd (Rutil), 200 g Xylol und 100 g Äthylglykolacetat zu einem Lack angerieben.
- II. 150 g des pigmentierten vorstehenden Lackansatzes I, der das Mischpolymerisat 1 enthält, 61,5 g der unpigmentierten Mischpolymerisat 1-Xylol-Lösung (gelöster Festkörper 60 Gew.-%) und 23,1 g einer 75 gew.-%igen Lösung eines Triisocyanates mit einem NCO-Gehalt von 16,5 - 17,0 Gew.-%, welches durch Umsetzung aus 3 Molen Hexamethyldiisocyanat und 1 Mol Wasser erhalten worden ist, in einem Gemisch aus Xylol/Äthylglykolacetat 1:1 gelöst, werden mit Xylol auf eine Spritzviskosität verdünnt, mit 0,1 g Kobaltsikkativ (6,0 %ig an Co) versetzt und auf Aluminiumbleche mit einer Trockenschichtdicke von 45 - 50 µm aufgetragen und an der Luft getrocknet. Klebfreiheit wird nach 20 bis 30 Minuten erreicht. Die erhaltenen Überzüge zeigen schon nach 24 Stunden Lufttrocknung bei Raumtemperatur eine ausgezeichnete Oberflächenhärte (als Kratzfestigkeit geprüft), höhere Elastizität, Fülle und Glanz.

Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 1 angegeben gearbeitet, jedoch wurden folgende Komponenten verwendet:

- 110 g Glycidylester von α, α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren,
- 22 g Acrylsäure,
- 112 g Hydroxyäthylmethacrylat,
- 66 g n-Butylacrylat,
- 152 g Methylmethacrylat,
- 45 g Ricinenfettsäure mit Jodzahl 142

Das erhaltene Copolymerisat zeigte eine Hydroxylzahl von 154.

Beispiel 5

94 g der vorstehend nach Beispiel 1 erhaltenen Copolymerisatlösung werden mit 50 g mittelreaktivem verätherten Aminoaldehydharz (in 50 %iger Lösung in Alkoholen) - welches in der Firmendruckschrift Reichhold Albert Chemie AG mit der Bezeichnung Resamin MF 590 beschrieben ist -, 20 g Xylol und 0,2 g Kobaltsikkativ (60 %ig an Co) vermischt. Die Zusammensetzung wurde auf phosphatierte Stahlplatten gesprüht und ergab nach 15-minütigem Trocknen an der Luft und 30-minütigem Härten bei 130°C einen Film mit einer Dicke von 0,037 mm. Die erhaltenen Überzüge besitzen eine ausgezeichnete Oberflächenhärte, Elastizität und Brillanz.

Beispiel 6

Reaktionslack auf der Basis von 70 Gew.-% Mischpolymerisat und 30 Gew.-% organischem Triisocyanat, beide bezogen auf das Festkörpergewicht.

- I. 534 g Mischpolymerisat 1-Xylol-Lösung (gelöster Festkörper 60 Gew.-%) werden mit 600 g Titandioxyd (Rutil), 200 g Xylol und 100 g Äthylglykolacetat zu einem Lack angerieben.
- II. 150 g des pigmentierten vorstehenden Lackansatzes I, der das Mischpolymerisat 1 enthält, 53 g der unpigmentierten Mischpolymerisat 1-Xylol-Lösung (gelöster Festkörper 60 Gew.-%) und 34 g einer 75 gew.-%igen Lösung eines Triisocyanates mit einem NCO-Gehalt von 16,5 - 17,0 Gew.-%, welches durch Umsetzung aus 3 Molen Hexamethyldiisocyanat und 1 Mol Wasser erhalten worden ist, in einem Gemisch aus Xylol/Äthylglykolacetat 1:1 gelöst, werden mit Xylol auf eine Spritzviskosität verdünnt, mit 0,1 g Kobaltsikkativ (6,0 %ig an Co) versetzt und auf Aluminiumbleche mit einer Trockenschichtdicke von 45 bis 50 µm aufgetragen und an der Luft getrocknet. Klebfreiheit wird nach 20 bis 30 Minuten erreicht. Die erhaltenen Überzüge zeigen schon nach 24 Stunden Lufttrocknung bei Raumtemperatur eine ausgezeichnete Oberflächenhärte (als Kratzfestigkeit geprüft), höhere Elastizität, Fülle, Glanz und Lösungsmittelbeständigkeit.

Patentansprüche

0000608

1. Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln löslichen hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten, in organischen Lösungsmitteln durch Copolymerisation von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, Acrylaten, gegebenenfalls
- 5 weiteren äthylenisch ungesättigten anpolymerisierbaren Monomeren unter gleichzeitiger Veresterung mit Glycidylestern von α -Alkylalkanmonocarbonsäuren und/oder von α,α -Dialkylalkanmonocarbonsäure durch Erhitzen in Anwesenheit eines Polymerisationsinitiators, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch
- 10 aus einem inerten organischen Lösungsmittel und
- a) Glycidylestern von α -Alkylalkanmonocarbonsäuren und/oder von α,α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren mit der Summenformel $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ auf 90 bis 200°C erhitzt wird und ein Gemisch, bestehend aus
- 15 b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
- c) Hydroxylalkylacrylaten und/oder Hydroxyalkylmethacrylaten, vorzugsweise solchen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe,
- d) Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten, vorzugsweise
- 20 solchen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe,
- e) ungesättigten Fettsäuren mit 11 bis 22 C-Atomen mit Jodzahlen von 90 bis 240, gegebenenfalls
- f) weiteren äthylenisch ungesättigten anpolymerisierbaren Monomeren, und gegebenenfalls
- 25 g) gesättigten Fettsäuren
- umgesetzt wird, wobei die Komponenten a, b, c, d, e und gegebenenfalls f und g in solchen Mengen eingesetzt werden, daß ihre Summe 100 Gew.-% ergibt, wobei der Gehalt der Komponente e höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.
- 30 Gew.-% beträgt und wobei der Anteil der Komponente g höchstens 20 Gew.-%, vorzugsweise unter 10 Gew.-% beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst ein Gemisch bestehend aus

0000608

A) aromatischen Lösungsmitteln allein oder einem bis zu 50 Gew.-% aliphatische Verbindungen enthaltenden Lösungsmittel mit den Siedegrenzen von 140 - 220°C und/oder zu veresternden Komponente aus

- 5 a) 10 - 45 Gew.-% Glycidylestern von ω -Alkylalkanomonocarbonsäuren und/oder von ω, ω -Dialkylalkanmonocarbonsäuren mit der Summenformel $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ auf 140 bis 180°C erhitzt wird und mit einem weiteren Gemisch

B) bestehend aus

- 10 b) 2 - 15 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
c) 5 - 25 Gew.-% Hydroxyalkylacrylaten,
d) 20 - 78 Gew.-% Alkylacrylaten und
e) 5 - 15 Gew.-% ungesättigten Fettsäuren,
umgesetzt wird, wobei die Komponenten a, b, c, d und e in
15 solchen Mengen eingesetzt werden, daß ihre Summe 100 Gew.-% ergibt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch

A), welches

- 20 a) 20 - 35 Gew.-% der Glycidylester enthält, mit einem weiteren Gemisch

B), welches

- b) 3 - 11 Gew.-% Acrylsäure,
c) 5 - 25 Gew.-% Hydroxyäthylmethacrylat,
25 d) 10 - 20 Gew.-% n-Butylacrylat und
10 - 37 Gew.-% Methylmethacrylat und
e) 5 - 10 Gew.-% Ricinenfettsäuren mit Jodzahlen von
128 - 150
enthält, miteinander umgesetzt werden.

30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mischpolymerisat mit einem Hydroxylgruppengehalt von 0,5 bis 6,0, bevorzugt 1,5 bis 4 Gew.-% und mit Säurezahlen von 2 bis 12 hergestellt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 0000608

4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a ein solcher Glycidylester eingesetzt wird, dessen Säurekomponente durch Umsetzung von Tripropylen, Kohlenoxyd und Wasser erhalten worden ist und fast nur aus Monocarbonsäuren mit stark verzweigten C₁₀-Ketten besteht.

6. Flüssige, organische Lösungsmittel enthaltende Überzugsmasse bzw. Bindemittel für Einbrennlacke, die

I) Copolymerisate aus I₁) Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten, I₂) Hydroxyalkylacrylaten und/oder Hydroxyalkylmethacrylaten, und I₃) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie I₄) esterartig daran gebundenen Glycidylestern von α -Alkylalkanmonocarbonsäuren und/oder α , α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren mit der Summenformel C₁₂₋₁₄H₂₂₋₂₆O₃ und

15 II) Aminoaldehydharz

und gegebenenfalls Pigmente und/oder andere übliche Zusatzstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente

I) 50 - 95, vorzugsweise 55 - 80 Gew.-% Copolymerisate, die nach dem Verfahren gemäß Patentanspruch 1 hergestellt

20 worden sind, und als Komponente

II) 5 - 50, vorzugsweise 20 - 45 Gew.-% eines verätherten Aminoaldehydharzes, das vorzugsweise wenigstens 80%

Methylolgruppen enthält, die mit Cyclohexanol oder

einem 1 bis 6 C-Atome enthaltenden Alkanol alkyliert sind,

25 zugegen sind, wobei die Komponenten I und II sich zu 100 Gew.-% ergänzen müssen.

7. Flüssige, organische Lösungsmittel enthaltende Überzugsmasse bzw. Bindemittel für Einbrennlacke nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente I das nach dem

30 Verfahren gemäß Patentanspruch 2 oder 3 hergestellte Copolymerisat enthalten ist.

8. Flüssige, organische Lösungsmittel enthaltende Überzugsmasse bzw. Bindemittel für Einbrennlacke nach einem der

Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Kompo-

nente II verätherte Aminoaldehydharze enthalten sind, welche als Kondensationsprodukte aus einem Mol Melamin und vier Molen Formaldehyd erhalten und in denen etwa zwei Methylolgruppen unveräthert und zwei weitere Methylolgruppen mit
 5 Methanol veräthert sind und als 70 gew.-%ig in Isobutanol gelöste Kondensationsprodukte eine Viskosität von 300 bis 600 Sekunden, gemessen im DIN-Becher mit einer 4 mm Auslauföffnung bei 20°C aufweisen.

9. Flüssige, organische Lösungsmittel ohne aktive Wasserstoffatome enthaltende Überzugsmasse bzw. Bindemittel für
 10 lufttrocknende und einbrennbare Lacke, die

I) Copolymerisate aus I₁) Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten, I₂) Hydroxyalkylacrylaten und/oder Hydroxyalkylmethacrylaten und I₃) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie I₄) esterartig daran gebundenen Glycidylestern von α-Alkylalkanmonocarbonsäuren und/oder
 15 α, α-Dialkylalkanmonocarbonsäuren mit der Summenformel
 $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ und

II) Polyisocyanate

20 und gegebenenfalls Pigmente und/oder andere übliche Zusatzstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente

-I) 60 - 94 Gew.-% Copolymerisate, die nach dem Verfahren gemäß Patentanspruch 1 hergestellt worden sind und als Komponente

25 II) 6 - 40 Gew.-% organische Polyisocyanate zugegen sind, wobei die Komponenten I und II sich zu 100 Gew.-% ergänzen müssen.

10. Überzugsmasse bzw. Bindemittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 1,1 NCO-Gruppen pro Hydroxylgruppe vorliegen, wobei der bevorzugte Bereich zwischen 0,7
 30 und 1,0 NCO-Gruppen pro Hydroxylgruppe liegt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

in der Anmeldung

0000608

EP 78 20 0107

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	FR - A - 2 080 396 (REICHHOLD ALBERT CHEMIE)		C 08 F 220/32 C 09 D 3/80 C 08 G 18/52
DA	DE - A - 2 021 178 (REICHHOLD ALBERT CHEMIE)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			C 08 F 220/10 C 08 F 220/12 C 08 F 220/14 C 08 F 220/28 C 08 F 220/32 C 09 D 3/80
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
ψ	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		24-10-1978	CAUWENBERG