

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Dezember 2008 (11.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/148555 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/42 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)
C08G 83/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/004495

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juni 2008 (05.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 026 722.5 6. Juni 2007 (06.06.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF COATINGS JAPAN LTD.** [JP/JP]; 296, Shimokurata-cho, Totsuka-ku, Kanagawa 244-0815 (JP). **BASF COATINGS AG** [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TANIGUCHI, Hitoshi** [JP/JP]; 430-34, Matano-cho, Totsuka-ku, Yokohama 245-0066 (JP). **TSUKAMOTO, Eishi** [JP/JP]; 1403-8-207, Matano-cho, Totsuka-ku, Yokohama 245-0066 (JP). **TAKAGI, Hiroyuki** [JP/JP]; 473-203, Shimokurata-cho, Totsuka-ku, Yokohama 244-0815 (JP). **POPPE, Andreas** [DE/DE]; Zum Alsterbach 10, 48324 Sendenhorst (DE). **KLEIN, Günter** [DE/DE]; Neisemeyer Weg 23, 48165 Münster (DE). **LACKSTÄDTER, Veronika** [DE/DE]; Im Sundern 36, 59075 Hamm (DE). **GIESEN, Bianca** [DE/DE]; Bahnhofstrasse 19, 59065 Hamm (DE). **WAGNER, Petra** [DE/DE]; Meisenstrasse 2, 48324 Sendenhorst (DE). **FELDMANN, Björn** [DE/DE]; Kardinalstrasse 35, 48165 Münster (DE).

HOLTSCHULTE, Sabine [DE/DE]; Heide 40, 48308 Senden (DE). **MELZER, Julia** [DE/DE]; Am Berg Fidel 114, 48153 Münster (DE). **BRICKE, Tanja** [DE/DE]; Dorstrasse 46, 48317 Drensteinfurt (DE). **HILGE, Oliver** [DE/DE]; Im Grünen Grund 5, 48317 Drensteinfurt (DE). **SCHNIER, Benedikt** [DE/DE]; Franz-Darpe-Strasse 56b, 48231 Warendorf (DE). **HOTTENBACHER, Silke** [DE/DE]; Malteserstrasse 35, 48165 Münster (DE). **CLAUSEN-MEIRING, Ulrike** [DE/DE]; Merschwiess 41, 48308 Senden (DE).

(74) **Anwalt: LEIFERT & STEFFAN**; Postfach 10 40 09, 40031 Düsseldorf (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) **Title:** CLEAR PAINT COMPOSITIONS COMPRISING HYPERBRANCHED, DENDRITIC HYDROXYFUNCTIONAL POLYESTERS

(54) **Bezeichnung:** KLARLACKZUSAMMENSETZUNGEN ENTHALTEND HYPERVERZWEIGTE, DENDRITISCHE HYDROXYFUNKTIONELLE POLYESTER

(57) **Abstract:** The present invention relates to a clear paint composition having at least one hyperbranched, dendritic hydroxyfunctional polyester having an OH number ≥ 180 measured according to DIN 53240 and a hyperbranched, dendritic hydroxyfunctional polyester having an OH number ≥ 180 measured according to DIN 53240. The present invention further relates to a method for producing the hyperbranched, dendritic hydroxyfunctional polyester, the use of the clear paint composition for producing clear paint coating compositions for automotive series painting, and substrates coated therewith.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Klarlackzusammensetzung umfassend mindestens einen hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 gemessen über DIN 53240 sowie einen hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 gemessen über DIN 53240. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung des hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyesters, die Verwendung der Klarlackzusammensetzung zur Herstellung von Klarlackbeschichtungszusammensetzungen für die Automobilserienlackierung und mit ihr beschichtete Substrate.

WO 2008/148555 A1

Klarlackzusammensetzungen enthaltend hyperverzweigte, dendritische hydroxyfunktionelle Polyester

Die vorliegende Erfindung betrifft Klarlackzusammensetzungen, die mindestens
5 einen hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyester enthalten,
sowie hyperverzweigte, dendritische, hydroxyfunktionelle Polyester. Weiterhin betrifft
die Erfindung Verfahren zur Herstellung hyperverzweigter, dendritischer,
hydroxyfunktioneller Polyester, ihre Verwendung zur Herstellung von Klarlack-
beschichtungszusammensetzungen für die Automobillackierung und mit ihnen be-
10 schichtete Substrate.

Klarlacke für die Automobillackierung verfügen vorzugsweise über gute optische
Eigenschaften („Appearance“). Weiterhin ist es jedoch auch wünschenswert, dass
die Klarlacke zur besseren Umweltverträglichkeit einen geringen Lösemittelgehalt,
15 d.h. einen hohen Festkörperanteil aufweisen. Die Erhöhung des Festkörperanteils
eines Klarlacks geht jedoch üblicherweise mit einer Verschlechterung der optischen
Eigenschaften aufgrund der Erhöhung der Viskosität des Klarlacks einher.

Generell hängt die Viskosität einer Polymerlösung u. a. von der Dimension des
20 Polymers, d. h. u. a. vom hydrodynamischen Radius des gelösten Moleküls ab. Der
hydrodynamische Radius des Polymers wird vor allem durch die Solvation der
Polymerketten durch das Lösemittel beeinflusst, die je nach Lösemittel unter-
schiedlich stark ausgeprägt ist. Um somit eine geringe Viskosität trotz eines hohen
Festkörperanteils einer Polymerlösung zu erreichen, ist es prinzipiell möglich,
25 Lösemittel einzusetzen, die nur eine geringe Solvation der Polymerketten bewirken
(„theta-Lösemittel“). Nachteilig ist hierbei jedoch die nicht universelle Einsetzbarkeit
dieser Lösemittel mit allen Polymeren und weiterhin die je nach eingesetzten Harzen
hohen Kosten dieser Lösemittel.

30 Eine andere Möglichkeit, eine niedrige Lösungsviskosität und somit einen guten
Verlauf („Levelling“) bei gleichzeitig hohem Festkörperanteil zu erreichen, ist der
Einsatz sehr kompakter Makromoleküle, wie z. B. der Einsatz von Sternpolymeren
und hyperverzweigten, dendritischen Verbindungen. Für derartige kompakte
Makromoleküle in Lösung bzw. in Zusammensetzung ist bekannt, dass sie eine

geringe Viskosität bei einem vergleichsweise hohen Festkörperanteil aufweisen (z.B. Roovers, J., *Macromolecules* 1994, 27, 5359-5364 und Roovers, J. et al, *Macromolecules* 1993, 26, 4324-4331). Dabei ist der Einsatz von Sternpolymeren nur für kurze Polymerketten-Armlängen geeignet, da bei hohen Konzentrationen Sternpolymere mit langen Polymerketten-Armen repulsiven Wechselwirkungen unterliegen, die zur quasi-kristallinen Ordnungsphänomenen in Lösung führen können. Diese Ordnungsphänomene führen zu einer Erhöhung der Viskosität, die aus den oben erwähnten Gründen nachteilig ist. Somit sind hyperverzweigte, dendritische Verbindungen, die nicht derartigen Ordnungsphänomenen unterliegen, generell zu bevorzugen.

Hyperverzweigte, dendritische Verbindungen, d.h. hyperverzweigte, dendritische Makromoleküle und Dendrimere, können allgemein als dreidimensionale, hochverzweigte Moleküle mit einer baumartigen Struktur beschrieben werden. Dendrimere sind hochsymmetrisch, während ähnliche Makromoleküle, die als hyperverzweigt und/oder dendritisch bezeichnet werden, in einem bestimmten Maß asymmetrisch sein können und dennoch die hochverzweigte baumartige Struktur beibehalten. Generell können Dendrimere mit enger Molmassenverteilung hergestellt werden, d. h. sie sind in diesem Fall monodisperse oder im wesentlichen monodisperse hyperverzweigte Makromoleküle. Für monodisperse Verbindungen ist das Verhältnis vom gewichtsmittlerem zu zahlenmittlerem Molekulargewicht (M_w/M_n) = 1, wohingegen bei im wesentlichen monodispersen Verbindungen $M_w/M_n \approx 1$ ist. Hyperverzweigte und dendritische Makromoleküle können üblicherweise ausgehend von einem Initiator oder Nukleus mit einer oder mehreren reaktiven Stellen und einer Zahl von Verzweigungsschichten („Generationen“) und gegebenenfalls einer Schicht von kettenbeendenden Molekülen hergestellt werden (divergenter Syntheseansatz). Die fortgesetzte Replikation von Verzweigungsschichten ergibt normalerweise eine erhöhte Verzweigungsmultiplizität und gegebenenfalls oder gewünschtenfalls eine erhöhte Zahl von Endgruppen, Die Schichten werden üblicherweise Generationen und die Zweige Dendrone genannt.

Bindemittel auf Basis hyperverzweigter Polyester gehören zum Stand der Technik. So beschreibt zum Beispiel die US 6,569,956 B1 ein hyperverzweigtes Polyester-Polyol-Makromolekül mit einer Vielzahl darauf befindlicher äußerer und innerer

Hydroxylgruppen, die zur Herstellung von Beschichtungszusammensetzungen mit hohem Festkörperanteil eingesetzt werden können. Die dort beschriebenen hyperverzweigten Makromoleküle weisen jedoch eine nur geringe Hydroxyfunktionalisierung auf, die für die Erzeugung harter und chemikalienbeständiger Beschichtungszusammensetzungen nachteilig sind.

Auch WO 03/093343 A1 beschreibt hochfunktionelle, hyperverzweigte, hydroxyfunktionelle Polyester, die in Beschichtungen und Lacken eingesetzt werden können. Die dort beschriebenen hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester sind jedoch molekular und strukturell uneinheitlich, so dass sie zwar mit geringem Aufwand herstellbar sind, jedoch nur bedingt zur Erzielung einen hohen Festkörperanteils unter gleichzeitiger Vermittlung guter optischer Eigenschaften in Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden können. Weiterhin sind die dort beschriebenen Polyester nicht allgemein verträglich mit unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln.

In WO 2004/020503 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von hyperverzweigten, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyestern aus Dicarbonsäuren und Polyetherpolyolen, die mindestens 3 OH-Gruppen aufweisen, beschrieben, die in Lacken und Überzügen eingesetzt werden können. Die dort beschriebenen Polyester sind jedoch ebenfalls molekular uneinheitliche Polymere, die ebenfalls nur eingeschränkt zur Erhöhung des Festkörperanteils unter gleichzeitiger Vermittlung guter optische Eigenschaften in Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden können. Weiterhin sind auch diese Polyester nicht allgemein lösemittelverträglich.

EP 991 690 B1 beschreibt ein Verfahren zur Synthese polymerer Polyalkohole, die im wesentlichen aus Polyestereinheiten aufgebaut sind, das hyperverzweigte, dendritische Polyester mit ungeschützten oder geschützten Hydroxyl-Endgruppen zur Verfügung stellt. Die Produkte nach dem Verfahren können mit verschiedenen Gruppen terminiert bzw. funktionalisiert werden. Ein Verwendungszweck der nach dem beschriebenen Verfahren herzustellenden Polyester wird nicht angegeben.

WO 93/17060 A1 offenbart ein hyperverzweigtes, dendritisches Makromolekül, das im wesentlichen aus Polyestereinheiten aufgebaut ist. Das Makromolekül ist aus einem Initiator mit mindestens einer Hydroxylgruppe zusammengesetzt, zu welchem mindestens eine Verzweigungsgeneration, die mindestens einen Kettenverlängerer umfasst, mit mindestens einer Carboxylgruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen hinzugefügt wird. Das Makromolekül ist gegebenenfalls kettenterminiert. Die dort beschriebenen hyperverzweigten, dendritischen Makromoleküle sind über das ebenfalls beschriebene Verfahren preiswert zugänglich. Die dort beschriebenen Makromoleküle eignen sich u.a. als Bindemittel für Systeme mit Strahlenhärtung. Ihr Einsatz in thermisch härtenden Klarlackzusammensetzungen wird jedoch nicht beschrieben. Weiterhin eignen sich die in WO 93/17060 A1 aufgeführten hyperverzweigten, dendritischen Makromoleküle nicht für den Einsatz in Klarlackzusammensetzungen mit einem hohen Festkörpergehalt und guten optischen Eigenschaften.

15

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Klarlackzusammensetzung mit einem hochfunktionalisierten Bindemittel bereitzustellen, das geeignet ist zur Erzeugung von Beschichtungszusammensetzungen mit einem hohen Festkörperanteil und guter Oberflächenoptik.

20

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Klarlackzusammensetzung umfassend mindestens einen hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 mg KOH/g gemessen über DIN 53240.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Polyester der erfindungsgemäßen Klarlackzusammensetzung einen Löslichkeitsparameter SP von $\leq 10,3$ auf. Der Löslichkeitsparameter SP wird gemäß dem im Journal of Applied Polymer Science, Vol. 12, 1968, S. 2359 – 2370 beschriebenen Verfahren bestimmt. Dazu wird jeweils 0,5 g Polyester mit 5 g Aceton verdünnt. Dann wird n-Hexan bzw. VE-Wasser (DIW = DelonizedWater) zutitriert, bis eine Trübung entsteht.

30

Der Löslichkeitsparameter SP lässt sich daraus wie folgt berechnen:

$$SP = \frac{\sqrt{V_{ml}} \cdot \delta_{ml} + \sqrt{V_{mh}} \cdot \delta_{mh}}{\sqrt{V_{ml}} + \sqrt{V_{mh}}},$$

mit

$$V_{ml} = (V_{\text{Aceton}} \cdot V_{\text{n-Hexan}}) / (\phi_{\text{Aceton}} \cdot V_{\text{n-Hexan}} + \phi_{\text{n-Hexan}} \cdot V_{\text{Aceton}}),$$

$$V_{mh} = (V_{\text{Aceton}} \cdot V_{\text{DIW}}) / (\phi_{\text{Aceton}} \cdot V_{\text{DIW}} + \phi_{\text{DIW}} \cdot V_{\text{Aceton}}),$$

$$5 \quad \delta_{ml} = \phi_{\text{Aceton}} \cdot \delta_{\text{Aceton}} + \phi_{\text{n-Hexan}} \cdot \delta_{\text{n-Hexan}},$$

$$\delta_{mh} = \phi_{\text{Aceton}} \cdot \delta_{\text{Aceton}} + \phi_{\text{DIW}} \cdot \delta_{\text{DIW}},$$

wobei

V_{Aceton} , $V_{\text{n-Hexan}}$, V_{DIW} = molares Volumen des jeweiligen Lösemittels,

ϕ_{Aceton} , $\phi_{\text{n-Hexan}}$, ϕ_{DIW} = Volumenanteil des jeweiligen Lösemittels und

10 δ_{Aceton} , $\delta_{\text{n-Hexan}}$, δ_{DIW} = Löslichkeitsparameter SP des jeweiligen Lösemittels
 ($\delta_{\text{Aceton}} = 9,75 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$; $\delta_{\text{n-Hexan}} = 7,24 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$; $\delta_{\text{DIW}} = 23,43 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$).

Der Löslichkeitsparameter SP lässt sich durch die Wahl von Monomeren mit einer
 15 geeigneten Polarität bei der Herstellung der Bindemittel bzw. durch die nachträgliche
 Modifikation herkömmlicher Bindemittel mit Substanzen einer geeigneten Polarität
 einstellen. Dabei ist wesentlich, dass die eingesetzten Monomere bzw. einer
 Modifikation dienenden Substanzen eine hinreichend niedrige Polarität aufweisen.
 So sind z.B. polare Monomere wie z.B. die OH-tragenden Verbindungen 4-
 20 Hydroxybutylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat nachteilig für den Einsatz in z.B.
 Acrylaten, da diese zu hohen SP-Werten führen. Nicht ganz so stark ausgeprägt ist
 der Einfluss von aromatischen Verbindungen, beispielsweise Styrol.

Auch für die nachträgliche Modifikation der Bindemittel ist es wesentlich,
 25 entsprechende Substanzen mit einer niedrigen Polarität auszuwählen. So können
 z.B. herkömmliche OH-funktionelle Bindemittel, insbesondere Polyester, durch
 Veresterung mit Monocarbonsäuren, insbesondere nicht-cyclischen aliphatischen
 Monocarbonsäuren, verestert werden, um niedrige SP-Werte zu erhalten.

30 Dabei ist jedoch wesentlich, dass die unpolaren Monomere bzw. Substanzen für die
 nachträgliche Modifikation nicht zu langkettig werden, da dies zu schlechten

Ergebnissen bei den Kratzfestigkeits-, Chemikalienbeständigkeits- und Härtetests führt.

Vorzugsweise ist zur Erreichung optimaler Ergebnisse im Mittel mindestens eine Hydroxyfunktion des Polyesters mit mindestens einer Säure ausgewählt aus der Gruppe der isomeren C8-C9-Monocarbonsäuren verestert. Insbesondere kann so ein zufrieden stellender Restglanz erreicht werden. Die vorgenannt beschriebene Veresterung mit mindestens einer C8-C9-Carbonsäure wird auch synonym als „Säuremodifikation“ bezeichnet.

Der Polyester in derartigen Klarlackzusammensetzungen weist bevorzugt eine Hydroxylzahl von > 180 mg KOH/g, bevorzugt 185 - 240 mg KOH/g bestimmt gemäß DIN 53240 und eine Hydroxyfunktionalität (gegeben über die Anzahl der freien und der veresterten Hydroxygruppen des hydroxyfunktionellen Polyesters) von größer als 16 auf. Derartige Klarlackzusammensetzungen verfügen über eine ausreichende Mikrohärte (d.h. > 90 N/mm², bestimmt gemäß DIN EN ISO 14577 mit Hilfe des Fischerscope Meßgerätes der Firma Fischer mit einer maximalen Kraft von 25,6 mN) und sind kratzfest und chemikalienbeständig.

Vorzugsweise ist der Rest der isomeren C8-C9-Monocarbonsäure gesättigt. Derartige Klarlackzusammensetzungen weisen eine gute Witterungsstabilität auf.

Besonders vorteilhafte Eigenschaften im Sinne der Erfindung resultieren, wenn der Rest der C8-C9-Monocarbonsäure der Rest von Octansäure oder Isononansäure ist.

Besonders bevorzugt wird als C8-C9-Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

Der Polyester weist bevorzugt eine Säurezahl ≤ 6 , bevorzugt 0 – 5,5 bestimmt gemäß DIN 53402 auf. Solche Säurezahlen der Polyester in den beschriebenen Klarlackformulierungen führen zu einer besseren Verträglichkeit dieser Polyester mit anderen Lackrohstoffen und zu einem verbesserten Verlauf.

Der Polyester verfügt weiterhin bevorzugt über ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 - 4000 g/mol, bevorzugt 2000 – 3500 g/mol bestimmt über GPC mit einem Polystyrolstandard in THF mit 0,1 mol/l Essigsäure. Ein solches niedriges

Molekulargewicht kombiniert mit einer entsprechend engen Molekulargewichtsverteilung des dendritischen Polyesters führt allgemein zu einer besseren Verträglichkeit.

5 Besonders bevorzugt werden monodisperse oder im wesentlichen monodisperse Polyester eingesetzt, die sich einfach, verlässlich und reproduzierbar herstellen lassen und deren Eigenschaften und Endstrukturen leicht und komfortabel angepasst werden können. Derartige Polyester können hergestellt werden über eine partielle Veresterung eines hydroxyfunktionellen Polyesters, der wiederum herstellbar ist über
10 ein Verfahren zur Synthese eines dendritischen polymeren Polyalkohols (Polyesterpolyol) mit reaktiven und gegebenenfalls geschützten Hydroxylendgruppen gemäß EP 991 690 B1,

- wobei der polymere Polyalkohol n dendritische Zweige besitzt, die von einem monomeren oder polymeren Initiatormolekül mit n reaktiven Gruppen (A) entspringen, wobei jeder Zweig g Verzweigungsgenerationen umfasst, wobei jede
15 Generation mindestens einen polymeren oder monomeren Verzweigungskettenverlängerer mit drei funktionellen Gruppen, von denen mindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen (B) sind und eine Carboxylgruppe (C) ist, die mit der reaktiven Gruppe (A) und/oder den Hydroxylgruppen (B) reaktiv ist, umfasst, und
20 gegebenenfalls mindestens eine Abstandhaltergeneration, die mindestens einen Abstandhalterkettenverlängerer mit zwei funktionellen Gruppen, von denen eine geschützte Hydroxylgruppe (B'') und eine Gruppe (D) ist, die mit einer Hydroxylgruppe reaktiv ist, umfasst, wobei n und g ganze Zahlen und mindestens 1 sind,

- wobei (i) die zwei Hydroxylgruppen (B) des verwendeten monomeren oder
25 polymeren Kettenverzweigungsverlängerers acetalgeschützte Hydroxylgruppen (B') sind, wobei der Schutz durch Acetal erhalten wird durch eine Reaktion zwischen den zwei Hydroxylgruppen (B) und einer acetalbildenden Carbonylverbindung; und

- (ii) eine erste Verzweigungsgeneration zum Initiatormolekül hinzugefügt wird durch Reaktion zwischen der reaktiven Gruppe (A) und der Carboxylgruppe (C) in
30 einem molaren Verhältnis der reaktiven Gruppen (A) zu den Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die eine Generation umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls

mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird; und wobei

- (iii) weitere Verzweigungsgenerationen hinzugefügt werden in $g - 1$ wiederholten Schritten durch Reaktion zwischen reaktiven Hydroxylgruppen (B), die durch Entschätzung mittels Acetalspaltung erhalten werden, und Carboxylgruppen (C) in einem molaren Verhältnis von Hydroxylgruppen (B) zu Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die zwei oder mehr Generationen umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird, und

- gegebenenfalls (iv) auf Schritt (ii) und/oder jede Wiederholung von Schritt (iii) einzeln

(a) eine teilweise Schätzung, wie beispielsweise Schätzung als Acetal, Ketal und/oder Ester von verfügbaren reaktiven Hydroxylgruppen (B), wodurch ein polymerer Polyalkohol mit mindestens einer reaktiven Hydroxylgruppe (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder in einem wiederholten Schritt (ii) erhalten wird, und/oder

(b) der Zusatz des optionalen Abstandshalterkettenverlängerers, was nach Entschätzung der geschützten Hydroxylgruppe (B'') einen polymeren Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder einem wiederholten Schritt (iii) und n dendritische Zweige ergibt, die eine oder mehrere Verzweigungsgenerationen umfassen, und mindestens eine Abstandshaltergeneration zumindest eine Teilgeneration ist; folgt.

Der Polyesteranteil der Klarlackzusammensetzung beträgt vorzugsweise 35 bis 65, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% bezogen auf den Festkörperanteil der Klarlackzusammensetzung und richtet sich nach der jeweiligen OH - Zahl sowie den eingesetzten Härtern. So kann eine optimale Verträglichkeit innerhalb der Klarlackzusammensetzungen erzielt werden. Dabei kann die optimale Einsatzmenge von der stöchiometrischen Einsatzmenge abweichen.

Optional umfasst die Klarlackzusammensetzung als Vernetzer mindestens ein Di- oder Polyisocyanat und / oder mindestens ein Aminoplastharz und/oder mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin. So können Härte und Chemikalienbeständigkeit der Klarlackfilme je nach Anforderung gesteuert werden.

5

Der Vernetzeranteil der Klarlackzusammensetzung beträgt vorzugsweise 30 bis 60, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% bezogen auf den Festkörperanteil der Klarlackzusammensetzung. So kann eine Optimierung der Formulierungszusammensetzung, insbesondere hinsichtlich Festkörpergehalt und

10 Verträglichkeit der jeweiligen Komponenten, erfolgen.

15

Als Härter können in den Klarlackzusammensetzungen vor allem Isocyanat-Härter und andere Vernetzer, wie z.B. Aminoplaste-Härter und Trisalkoxycarbonylamino-triazine (TACT), allein oder in Kombination miteinander,

15 eingesetzt werden. Bevorzugt werden aliphatische und/oder cycloaliphatische Isocyanate, ggf. in Kombination mit weiteren Vernetzungsmitteln, eingesetzt.

20

Bevorzugt werden in den Klarlackzusammensetzungen zur Erzielung lichtechter und wetterbeständiger, universell einsetzbarer Lacke vor allem Hexamethylen-diisocyanat- (HDI) und Isophorondiisocyanat-Härter (IPDI) eingesetzt. Bevorzugt wird

20 mindestens ein HDI-Härter verwendet, womit Beschichtungen mit guter Vernetzung und Beständigkeit erzielt werden.

25

Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Klarlackzusammensetzungen

25 polymere Isocyanurat-Härter wegen ihres vergleichsweise geringen Sensibilisierungspotentials und wegen ihrer guten kommerziellen Verfügbarkeit eingesetzt. Besonders bevorzugt wird als Härter ein HDI-Isocyanurat eingesetzt, da entsprechende Beschichtungszusammensetzungen, die diesen Härter enthalten, eine niedrige Viskosität aufweisen und somit gut verarbeitbar sind und einen guten

30 Verlauf zeigen.

Vorzugsweise umfasst die Klarlackzusammensetzung als Vernetzer mindestens ein Di- oder Polyisocyanat, um eine zufrieden stellende Performance hinsichtlich der Beständigkeit, insbesondere Säure- und Bewitterungsbeständigkeit zu erreichen.

Die Härte und die Oberflächeneigenschaften der resultierenden Beschichtung können optimal gesteuert werden, wenn das Verhältnis der NCO-Gruppen des Di- oder Polyisocyanats zu den freien OH-Gruppen des hydroxyfunktionellen Polyesters $\leq 1,1:1$ bevorzugt $1,05:1$ bis $0,85:1$ ist. Des Weiteren können geeignete – im Stand der Technik bereits bekannte – Katalysatoren für die jeweiligen Vernetzungen eingesetzt werden.

Besonders gute Beschichtungen mit besonders hoher Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit und besonders guten optischen Eigenschaften resultieren, wenn die Differenz der nach dem obig geschilderten Verfahren bestimmten SP-Werte des Bindemittels und des Härters maximal $1,0$, bevorzugt $0,8$, besonders bevorzugt $0,5$ beträgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein hyperverzweigter, dendritischer hydroxyfunktioneller Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 mg KOH/g gemessen über DIN 53240. Dieser Polyester kann als hochfunktionalisiertes Bindemittel in Klarlackzusammensetzungen mit hohem Festkörperanteil unter Erzielung einer guten Oberflächenoptik eingesetzt werden.

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Polyester einen Löslichkeitsparameter SP von $\leq 10,3$ auf, wobei der Löslichkeitsparameter über das oben beschriebene Verfahren bestimmt wird.

Besonders gute Ergebnisse resultieren, wenn im Mittel mindestens eine Hydroxyfunktion des hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyesters mit mindestens einer Säure ausgewählt aus der Gruppe der isomeren C8-C9-Monocarbonsäure verestert ist. So resultiert z.B. ein guter Restglanz bei entsprechenden Klarlackzusammensetzungen.

Bevorzugt weist der Polyester eine Hydroxylzahl von > 180 mg KOH/g, bevorzugt $185 - 240$ mg KOH/g bestimmt nach DIN 53240 und eine Hydroxyfunktionalität (gegeben über die Anzahl der freien und der säuremodifizierten Hydroxygruppen des hydroxyfunktionellen Polyesters) von größer als 16 auf. Klarlackfilme, die diese

Polyester enthalten, verfügen über eine gute Mikrohärtigkeit, Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit.

Vorzugsweise ist der Rest der C8-C9-Monocarbonsäure gesättigt. Derartige Polyester in Klarlackzusammensetzungen führen zu Filmen mit einer guten Witterungsstabilität.

Besonders vorteilhaft ist der Rest der C8-C9-Monocarbonsäure der Rest von Octansäure oder Isononansäure. Besonders bevorzugt ist der Rest der C8-C9-Monocarbonsäure ein Isononansäure-Rest.

Der Polyester weist bevorzugt eine Säurezahl ≤ 6 , bevorzugt 0 – 5,5 bestimmt nach DIN 53402 auf. Polyester mit solchen Säurezahlen sind gut verträglich mit anderen Rohstoffen in Beschichtungszusammensetzungen und führen zu einem guten Verlauf.

Der Polyester verfügt weiterhin bevorzugt über ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 - 4000 g/mol, bevorzugt 2000 – 3500 g/mol bestimmt über GPC mit einem Polystyrolstandard in THF mit 0,1 mol/l Essigsäure. Derartige Molekulargewichte führen in Beschichtungszusammensetzungen zu einer verbesserten Verträglichkeit im Vergleich zu hochmolekularen Substanzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen hyperverzweigten, dendritischen Polyesters, bei dem zunächst

- ein dendritischer polymerer Polyalkohol (Polyesterpolyol) mit reaktiven und gegebenenfalls geschützten Hydroxylendgruppen, der n dendritische Zweige besitzt, die von einem monomeren oder polymeren Initiator-molekül mit n reaktiven Gruppen (A) entspringen, wobei jeder Zweig g Verzweigungsgenerationen umfasst, wobei jede Generation mindestens einen polymeren oder monomeren Verzweigungskettenverlängerer mit drei funktionellen Gruppen, von denen mindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen (B) sind und eine Carboxylgruppe (C) ist, die mit der reaktiven Gruppe (A) und/oder den Hydroxylgruppen (B) reaktiv ist, umfasst, und gegebenenfalls mindestens eine Abstandhaltergeneration, die mindestens einen

Abstandhalterkettenverlängerer mit zwei funktionellen Gruppen, von denen eine eine geschützte Hydroxylgruppe (B'') und eine eine Gruppe (D) ist, die mit einer Hydroxylgruppe reaktiv ist, umfasst, wobei n und g ganze Zahlen und mindestens 1 sind, hergestellt wird,

- 5 - wobei (i) die zwei Hydroxylgruppen (B) des verwendeten monomeren oder polymeren Kettenverzweigungsverlängerers acetalgeschützte Hydroxylgruppen (B') sind, wobei der Schutz durch Acetal erhalten wird durch eine Reaktion zwischen den zwei Hydroxylgruppen (B) und einer acetalbildenden Carbonylverbindung;
- und (ii) eine erste Verzweigungsgeneration zum Initiatormolekül hinzugefügt
10 wird durch Reaktion zwischen der reaktiven Gruppe (A) und der Carboxylgruppe (C) in einem molaren Verhältnis der reaktiven Gruppen (A) zu den Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die eine Generation umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls
15 mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird; und wobei
- (iii) weitere Verzweigungsgenerationen hinzugefügt werden in $g - 1$ wiederholten Schritten durch Reaktion zwischen reaktiven Hydroxylgruppen (B), die durch Entschützung mittels Acetalspaltung erhalten werden, und Carboxylgruppen (C) in
20 einem molaren Verhältnis von Hydroxylgruppen (B) zu Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die zwei oder mehr Generationen umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden,
25 wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird, und
- gegebenenfalls (iv) auf Schritt (ii) und/oder jede Wiederholung von Schritt (iii) einzeln
- (a) eine teilweise Schützung, wie beispielsweise Schützung als Acetal, Ketal
30 und/oder Ester von verfügbaren reaktiven Hydroxylgruppen (B), wodurch ein polymerer Polyalkohol mit mindestens einer reaktiven Hydroxylgruppe (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder in einem wiederholten Schritt (ii) erhalten wird, und/oder

(b) der Zusatz des optionalen Abstandshalterkettenverlängerers, was nach Entschützung der geschützten Hydroxylgruppe (B'') einen polymeren Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder einem wiederholten Schritt (iii) und n dendritische Zweige ergibt, die eine oder mehrere Verzweigungsgenerationen umfassen, und mindestens eine Abstandshaltergeneration zumindest eine Teilgeneration ist;

folgt,

~ gefolgt von einer partiellen Veresterung des hydroxyfunktionellen Polyesters mit einer isomeren C8-C9-Monocarbonsäure. Die nach diesem einfachen, verlässlichen und reproduzierbaren Verfahren hergestellten Verbindungen können monodispers oder im wesentlichen monodispers sein. Weiterhin lassen sich die Eigenschaften und Endstrukturen der Verbindungen leicht und komfortabel anpassen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyesters, bei dem ein hyperverzweigter, dendritischer, hydroxyfunktioneller Polyester partiell mit mindestens einer isomeren C8-C9-Monocarbonsäure versetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Klarlackzusammensetzungen zur Herstellung von Klarlackbeschichtungszusammensetzungen für die Automobilserienlackierung, die Lackierung von Aufbauteilen oder Nutzfahrzeugen oder die Reparaturlackierung. Vorzugsweise sind die Klarlackzusammensetzungen für den Einsatz bei dem „Naß-in-naß“-Verfahren geeignet. Bei diesem Verfahren wird auf ein ggf. vorbehandeltes und ggf. mit einer KTL-Grundierung und einem Füller vorbeschichtetes Substrat in zwei Schritten zunächst der Basislack und dann der Klarlack aufgebracht. „Naß-in-naß“ bedeutet dabei, dass beide Lacke in kurzem Abstand ohne Einbrennen des Basislacks appliziert werden, um dann gemeinsam eingebrannt und vernetzt zu werden. Besonders bevorzugt wird der erfindungsgemäße Klarlack für den Einsatz bei einem Lackierverfahren, bei dem ein mit einer eingebrannten KTL-Lackierung beschichtetes Substrat mit einem modifizierten Basislack beschichtet wird, nach einem zwischenzeitlichen flash-off ein Basislack aufgebracht wird, nach einem weiteren flash-off ein Klarlack aufgebracht

wird und nach einem ggf. erfolgenden flash-off ein gemeinsames Einbrennen der Lackkomponenten erfolgt. Bei diesem Verfahren wird kein üblicher Füller eingesetzt

5 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Substrate, die mit einer erfindungsgemäßen Klarlackzusammensetzung beschichtet sind. Bei derartigen Substraten handelt es sich um ggf. vorbehandelte und ggf. mit einer KTL-Grundierung und einem Füller vorbeschichtete Substrate aus Stahl, verzinktem Stahl und Aluminium, wie sie bei der Fertigung von Automobilkarosserien zum Einsatz kommen.

Beispiele:

Vergleichsbeispiel 1 – Herstellung des Polyesters SP1

In einem mit einem Rührer, Rückflußkühler und Wasserabscheider versehenen
5 Reaktor werden 1696 Gewichtsteile Hexansäure gegeben und mit 40 Gewichtsteilen
Xylol versetzt. Die Mischung wird vorsichtig unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Dann
werden 4439 Gewichtsteile eines dendritischen hydroxyfunktionellen Polyesters
(Boltorn H 30, erhältlich von Perstorp) langsam hinzu gegeben, um Klumpenbildung
10 Überwachung des Reaktionsverlaufes wird das Volumen des Kondensats
mitprotokolliert und von Zeit zu Zeit eine Probe zur Bestimmung der Hydroxylzahl
entnommen. Nachdem die zuvor berechnete, einer vollständigen Umsetzung
entsprechende Menge an Kondensat erreicht ist, wird der Xylolanteil destillativ
entfernt. Das Reaktionsgemisch wird bei 200 °C gerührt, bis eine Säurezahl von
15 weniger als 5 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53402) erreicht ist. Das Gemisch
wird auf 145 °C abgekühlt und in 994 Gewichtsteilen Pentylacetat gelöst.

Das resultierende Polyesterharz hat einen Festkörperanteil von 84,1 Gew.-% und
eine Viskosität von 15,1 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1). Die
20 resultierende Hydroxylzahl beträgt 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240).

Vergleichsbeispiel 2 – Herstellung des Polyesters SP2

Beispiel 1 wird für die folgenden Edukte in den angegebenen Mengen wiederholt:

25	Boltorn H 30	4439	Gewichtsteile
	Heptansäure	1628	Gewichtsteile
	Xylol	40	Gewichtsteile
	Pentylacetat	994	Gewichtsteile

30 Das resultierende Polyesterharz hat einen Festkörperanteil von 84,1 Gew.-% und
eine Viskosität von 11,5 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1). Die
resultierende Hydroxylzahl beträgt 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240).

Erfindungsgemäßes Beispiel 3 – Herstellung des Polyesters SP3

Beispiel 1 wird für die folgenden Edukte in den angegebenen Mengen wiederholt:

	Boltorn H 30	4439	Gewichtsteile
	Octansäure	1574	Gewichtsteile
5	Xylol	40	Gewichtsteile
	Pentylacetat	994	Gewichtsteile

Das resultierende Polyesterharz hat einen Festkörperanteil von 85,8 Gew.-% und eine Viskosität von 11,5 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1). Die resultierende Hydroxylzahl beträgt 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240).

Erfindungsgemäßes Beispiel 4 – Herstellung des Polyesters SP4

Beispiel 1 wird für die folgenden Edukte in den angegebenen Mengen wiederholt:

15	Boltorn H 30	4439	Gewichtsteile
	Isononansäure	1523	Gewichtsteile
	Xylol	40	Gewichtsteile
	Pentylacetat	994	Gewichtsteile

Das resultierende Polyesterharz hat einen Festkörperanteil von 86,3 Gew.-% und eine Viskosität von 15,1 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1). Die resultierende Hydroxylzahl beträgt 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240).

Vergleichsbeispiel 5 – Herstellung des Polyesters SP5

Beispiel 1 wird für die folgenden Edukte in den angegebenen Mengen wiederholt:

	Boltorn H 30	4439	Gewichtsteile
	Decansäure	1480	Gewichtsteile
	Xylol	40	Gewichtsteile
30	Pentylacetat	994	Gewichtsteile

Das resultierende Polyesterharz hat einen Festkörperanteil von 85,5 Gew.-% und eine Viskosität von 11,5 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1). Die resultierende Hydroxylzahl beträgt 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240).

Erfindungsgemäßes Beispiel 6 – Herstellung des Polyesters SP6

Das in Beispiel 1 geschilderte Herstellverfahren wird unter Verwendung von Boltorn H 20 (erhältlich von Perstorp), Isononansäure, Xylol und Pentylacetat zur Erzeugung eines Polyesterharzes mit einem Festkörperanteil von 85,0 Gew.-%, einer Viskosität von 5,65 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1) und einer Hydroxylzahl von 220 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240) eingesetzt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 7 – Herstellung des Polyesters SP7

Das in Beispiel 1 geschilderte Herstellverfahren wird unter Verwendung von Boltorn H 30, Isononansäure, Xylol und Pentylacetat zur Erzeugung eines Polyesterharzes mit einem Festkörperanteil von 85,0 Gew.-%, einer Viskosität von 15,5 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1) und einer Hydroxylzahl von 240 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240) eingesetzt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 8 – Herstellung des Polyesters SP8

Das in Beispiel 1 geschilderte Herstellverfahren wird unter Verwendung von Boltorn H 30, Isononansäure, Xylol und Pentylacetat zur Erzeugung eines Polyesterharzes mit einem Festkörperanteil von 82,0 Gew.-%, einer Viskosität von 5,1 dPas (bestimmt gemäß DIN EN ISO 2884-1) und einer Hydroxylzahl von 180 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN 53240) eingesetzt.

Tabelle 1 – Überblick über die Polyesterharze gemäß Beispiel 1 bis 8

Harz	Polyester-Typ	Modifikator	SP	Hydroxylzahl
SP1	Boltorn H 301	Hexansäure	10,29	220
SP2	Boltorn H 30	Heptansäure	10,01	220
SP3	Boltorn H 30	Octansäure	9,88	220
SP4	Boltorn H 30	Isononansäure	9,88	220
SP5	Boltorn H 30	Decansäure	9,63	220
SP6	Boltorn H 202	Isononansäure	9,90	220
SP7	Boltorn H 30	Isononansäure	10,16	240

¹ Boltorn H 30: OH-Funktionalität 32

² Boltorn H 20: OH-Funktionalität 16

SP8	Boltorn H 30	Isononansäure	9,5	180
-----	--------------	---------------	-----	-----

Herstellung eines erfindungsgemäßen SCA-Harzes

- 5 In einem 10-Liter-Juvo-Labor-Reaktionskessel mit Heizmantel, ausgestattet mit Thermometer, Rührer und Kühlaufsatz werden 1512,5 g Solventnaphtha vorgelegt. Unter Rühren und Überschleiern mit 200 cm³/min Stickstoff wird auf 160°C bei Überdruck (max. 3,5 bar) erhitzt und mittels Dosierpumpe eine Mischung aus 80,5 g Di-tert-butyl-peroxid und 201,0 g Solventnaphtha gleichmäßig innerhalb von 4,75 h
- 10 zugetropft. 0,25 h nach Zulaufbeginn wird über eine Dosierpumpe eine Mischung aus 1283,5 g Styrol, 1115,0 g n-Butylacrylat, 693,5 g Hydroxyethylacrylat, 70,5 g Methacrylsäure und 43,5 g Methacrylester-13 gleichmäßig innerhalb von 4h zudosiert. Nach Ende des Zulaufes wird die Temperatur noch 2h gehalten und dann auf 60°C abgekühlt und über ein 5µm – GAF-Beutel filtriert. Das resultierende Harz
- 15 hat eine Säurezahl von 15 mg KOH/g (DIN 53402), Feststoffgehalt 65% ±1 (60min. 130°C) und eine Viskosität von 5,0 dPa*s gemessen nach DIN ISO 2884-1 (55%-ig in Solventnaphtha).

Harnstofffällung:

- 20 In einem 200 l Gefäß werden 84,7 g der Harzlösung vorgelegt und mit 5,88 g Butylacetat verdünnt. Anschließend wird 2,24 g Benzylamin zugegeben und die Mischung 30 Minuten gerührt. Nach dieser Zeit wurde unter hoher Scherung eine Mischung aus 1,76 g Hexamethyldiisocyanat und 3,42 g Butylacetat so zugegeben, daß die Reaktionstemperatur von 40 °C nicht überschritten wird. Die
- 25 erhaltene Mischung hat eine Viskosität von >800 mPas (10 s⁻¹) (Z3) (DIN ISO 2884-1) und einen Feststoffgehalt von 58,6-59,6 % (60min. 130°C).

Herstellung einer erfindungsgemäßen Thixotropierungspaste

- 30 In einem 10-Liter-Juvo-Labor-Reaktionskessel mit Heizmantel, ausgestattet mit, Thermometer, Rührer und Kühlaufsatz werden 3166,1 g Shellsol A vorgelegt. Unter Rühren und Überschleiern mit 200 cm³/min Stickstoff wird auf 156°C bei erhitzt und mittels Tropftrichter eine Mischung aus 155,9 g Di-tert-butyl-peroxid und 297,4g

Shellsol gleichmäßig innerhalb von 4,75 h zugetropft. 0,25 h nach Zulaufbeginn wird über einen Tropftrichter eine Mischung aus 829,5 g Styrol, 2041,8 g n-Butylacrylat, 893,3 g n-Butylmethacrylat, 1276,1 g Hydroxyethylacrylat, 63,8 g Acrylsäure und 1276,1 g 4-Hydroxybutylacrylat gleichmäßig innerhalb von 4 h zudosiert. Nach Ende
5 des Zulaufes wird die Temperatur noch 2 h gehalten und dann auf 80 °C abgekühlt und über ein 5µm – GAF-Beutel filtriert. Das resultierende Harz hat eine Säurezahl von 10 mg KOH/g (DIN 53402), Feststoffgehalt 65% ±1 (60min. 130°C) und eine Viskosität von 20,0 dPa*s gemessen nach DIN ISO 2884-1.

10

In einem 200 l Gefäß werden 43,8 g der Harzlösung vorgelegt und mit 24,7 g Xylol sowie 23,4 g Butanol verdünnt. Nach 10 min. wurde unter Scherung 11,1 g Aerosil R812 zugegeben und die Mischung für weitere 30 Minuten geschert. Die erhaltene Mischung hat eine Viskosität von 130 mPas (10 s⁻¹) (Z3) (DIN ISO 2884-1).

Klarlackzusammensetzungen

Mit den in Tabelle 1 genannten Polyesterharzen wurde gemäß den nachfolgenden Einwaagen die jeweils erste Komponente eines 2-Komponenten-Klarlacks hergestellt:

	1	2	3	4	5	6	7
SP1	91,94						
SP2		92,23					
SP4			92,26				
SP5				96,55			
SP6					92,91		
SP7						90,88	
SP8							95,79
Butanol	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39
GB Ester ³	7,38	7,38	7,38	7,38	7,38	7,38	7,38
MPA ⁴	12,41	12,41	12,41	12,41	12,41	12,41	12,41
Pentylacetat	14,90	14,90	14,90	14,90	14,90	14,90	14,90
BDGA ⁵	7,67	7,67	7,67	7,67	7,67	7,67	7,67
Ethoxypropyl- acetat	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76
Xylol	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10
Byk 3316	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Byk ES-807	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
Tinuvin 2928	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
Tinuvin 384-29	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74

5

Zur Herstellung von Zweikomponenten-Klarlack-Beschichtungen werden die gemäß obigen Angaben hergestellten jeweils ersten Komponenten mit den nachfolgend

³ Glycolic acid – n – butylester (G – B – Ester), erhältlich unter dem Handelsnamen „Polysolvan O“ von der Fa. Celanese Chemicals Europe GmbH, 61476 Kronberg

⁴ MPA = Methoxypropylacetat

⁵ BDGA = Butyldiglykolacetat

⁶ Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan, Byk-Chemie GmbH, Wesel

⁷ Additiv, Byk-Chemie GmbH, Wesel

⁸ Stabilisator auf Basis sterisch gehinderter Amine, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz

⁹ UV-Absorber, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz

genannten Einwaagen der zweiten Komponente (Polyisocyanat-Härter Basonat HI 190 der BASF Aktiengesellschaft) homogenisiert und direkt danach appliziert.

2. Komponente:

Basonat	65,02	72,95	72,95	72,95	72,95	72,95	76,39
HI 19010							

5

Dazu werden Prüfbleche verwendet, die jeweils mit einer üblichen und bekannten, kathodisch abgeschiedenen, thermisch gehärteten Elektrotauchlackierung, einer üblichen und bekannten, thermisch gehärteten Füllerlackierung und einer während 10 Minuten bei 80°C vorgetrockneten Schicht aus einem handelsüblichen, konventionellen, schwarzen Basislack der Firma BASF Coatings AG beschichtet worden waren. Die Basislackschicht und die Klarlackschicht wurden gemeinsam während 22 Minuten bei 140°C gehärtet. Die resultierende Basislackierung wies eine Schichtdicke von 7,5 µm auf, die resultierende Klarlackierung eine Schichtdicke von ca. 35 µm.

15

Die resultierenden Klarlack-Beschichtungen weisen die folgenden Eigenschaften auf:

	1	2	3	4	5	6	7
Festkörperanteil der Mischung [Gew.-%]	65,4	65,1	65,4	65,9	65,8	65,9	66,2
Mikrohärte [N/mm ²] ¹¹	< 40 (weich)	< 40 (weich)	97	49	55	123	47
Oberflächenoptik (Appearance) ¹²	0	0	2	1	2	2	2
AMTEC-Restglanz nach	./.	./.	87	./.	92	79	92

¹⁰ 90%-ige Lösung in einem 1:1 Gemisch aus n-Butylacetat und Soivesso[®] 100

¹¹ bestimmt gemäß DIN EN ISO 14577 mit Hilfe des Fischerscope Meßgerätes der Firma Fischer mit einer maximalen Kraft von 25,6 mN

¹² bestimmt über eine visuelle Beurteilung der ausgehärteten Filme: 0 = uneben Oberfläche, schlechte Oberflächenoptik; 1 = Extrem matte Oberfläche, schlechte Oberflächenoptik; 2 = glatte Oberfläche, sehr gute Oberflächenoptik

Reinigung [%]							
---------------	--	--	--	--	--	--	--

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine minimale bzw. maximale Kohlenwasserstoffrest-Länge des Monocarbonsäuremodifikators erforderlich ist, um eine Kompatibilität mit dem Härter und dem Substrat zu gewährleisten. Zu kurze Ketten führen zu einer Inkompatibilität (Beispiele 1 – 2), genauso wie zu lange Ketten (Beispiel 4).

Um zu gewährleisten, dass die resultierenden Filme weiterhin eine zufriedenstellende Härte aufweisen, ist es sinnvoll, Harze mit einer ausreichend hohen Hydroxylzahl zu wählen (Beispiele 6 und 7).

Die Funktionalität des eingesetzten Polyesters (als Summe der freien und veresterten Hydroxygruppen des eingesetzten Polyesters) hat auch einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Films: Polyester mit niedriger Hydroxylfunktionalität (Beispiel 5, Boltorn 20, Funktionalität = 16) führen zu weichen Filmen, während hohe Funktionalitäten (Beispiel 3, Funktionalität = 32) zu wesentlich härteren Filmen führen.

Mit Hilfe der hyperverzweigten, dendritischen Polyester können wesentlich höhere Festkörperanteile in 2K-Klarlackzusammensetzungen erreicht werden als in herkömmlichen Zusammensetzungen.

Vergleichsbeispiel 8 – Zweikomponenten-Klarlackzusammensetzung gemäß dem Stand der Technik

Macrynal SM 510 N13	52,3
DBTL (5 % in Xylol) ¹⁴	0,1
Tinuvin 29215	0,24
Tinuvin 900 (18 % in Xylol) ¹⁶	1,33
BA17	12,8
Xylol	11,6
Dibasic Ester ¹⁸	5,0
Fluorad FC 43019	0,2
Gesamt:	83,6
Vernetzer: Desmodur N 330020	16,4

- 5 Die erfindungsgemäßen Klarlackzusammensetzungen haben im Vergleich zu den Klarlackzusammensetzungen (Festkörperanteil 50 Gew.-%) nach dem Stand der Technik einen wesentlich höheren Festkörperanteil.

¹³ Hydroxyfunktionelles Acrylatcopolymer, erhältlich von Solutia Germany GmbH, 55252 Mainz - Kastel

¹⁴ DBTL = Dibutylzinndilaurat

¹⁵ Stabilisator auf Basis sterisch gehinderter Amine, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz

¹⁶ UV-Absorber, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz

¹⁷ Butylacetat

¹⁸ Gemisch verschiedener Ester, erhältlich unter dem Handelsnamen „DBE“ von der Fa. Lemro, 41515 Grevenbroich

¹⁹ Fluoroaliphatischer Ester in Toluol angelöst, erhältlich von der Fa. 3 M Deutschland GmbH, 41453 Neuss.

²⁰ Aliphatisches Polyisocyanat, Bayer Material Sciences, Leverkusen

Erfindungsgemäßes Beispiel 9 – Zweikomponenten-Klarlackzusammensetzung

Polyesterharz SP4	94,48
Butanol	2,44
GB Ester ²¹	7,55 ⁵
MPA ²²	12,71
Pentylacetat	15,26
BDGA ²³	7,85
Ethoxypropylacetat	3,85
Xylol	2,15 ¹⁰
Byk 30024	0,07
Byk ES-8025	0,3
Tinuvin 152 (50 % in BA) ²⁶	1,48
Tinuvin 384-227	1,78
	¹⁵
Quervernetzer: Basonat HI 19028	74,71

Die Zweikomponenten-Klarlackzusammensetzung wird auf Prüfbleche appliziert. Dazu werden Prüfbleche verwendet, die jeweils mit einer üblichen und bekannten, kathodisch abgeschiedenen, thermisch gehärteten Elektrotauchlackierung, einer üblichen und bekannten, thermisch gehärteten Füllerlackierung und einer während 10 Minuten bei 80°C vorgetrockneten Schicht aus einem handelsüblichen, konventionellen, schwarzen Basislack der Firma BASF Coatings AG beschichtet sind. Die Basislackschicht und die Klarlackschicht werden gemeinsam während 22 Minuten bei 140°C gehärtet. Die resultierende Basislackierung weist eine Schichtdicke von 7,5 µm auf, die resultierende Klarlackierung eine Schichtdicke von ca. 35 µm.

²¹ Glycolic acid – n – butylester (G – B – Ester), erhältlich unter dem Handelsnamen „Polysolvan O“ von der Fa. Celanese Chemicals Europe GmbH, 61476 Kronberg

²² Methoxypropylacetat

²³ Butylglykoldiacetat

²⁴ Lösung eines polyethermodifizierten Polydimethylsiloxans, Byk-Chemie GmbH, Wesel

²⁵ Additiv, Byk-Chemie GmbH, Wesel

²⁶ Stabilisator auf Basis sterisch gehinderter Amine, Ciba specialty chemicals, Basel, Schweiz

²⁷ UV-Absorber, Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz

²⁸ Polyisocyanat-Härter der BASF Aktiengesellschaft

Die resultierenden Klarlackfilme weisen eine sehr gute Kompatibilität - trotz des hohen Festkörperanteils – auf und zeichneten sich durch eine sehr gute Oberflächenoptik aus. Der AMTEC-Restglanz der Beschichtungen beträgt 83 % und
5 die Mikrohärtigkeit 111 N/mm².

Erfindungsgemäßes Beispiel 10 – Zweikomponenten-Klarlackzusammensetzung

Polyesterharz SP3	37,4
SCA – Harz	5,5
Setalux 91756 VS – 6029	8,4 ⁵
Thixotropierungspaste	1,3
Cycat 404530	0,3
BGA31	6,1
Setamine US – 13832	5,8
Disperbyk 16133	0,7 ¹⁰
Byk 325	0,1
Butylacetat	4,5
Tinuvin 524834	2,1
Solvesso 20035	1,0
Byk 390 36	0,1 ¹⁵
Solvent Naphta	7,4
Butanol	3,5
Xylol	5,0
Quervernetzer: Basonat HI 190	33,0 ²⁰

Die Zweikomponenten-Klarlackzusammensetzung wird auf Prüfbleche appliziert. Dazu werden Prüfbleche verwendet, die jeweils mit einer üblichen und bekannten, 25 kathodisch abgeschiedenen, thermisch gehärteten Elektrotauchlackierung, einer üblichen und bekannten, thermisch gehärteten Füllerlackierung und einer während

²⁹ SCA – Harz, angelöst in Solvesso 100 / Butylacetat, erhältlich von der Firma Nuplex Resins, 4600 Bergen op Zoom, Niederlande.

³⁰ Sulfonsäure – haltiger Katalysator, erhältlich von der Fa. Cytec

³¹ Butylglykolacetat

³² Melaminharz, angelöst in Butanol, erhältlich von der Firma Nuplex Resins, 4600 Bergen op Zoom, Niederlande.

³³ Hochmolekulares Benetzungshilfsmittel, erhältlich von der Firma Byk Chemie, Wesel

³⁴ Anlösung einer Mischung von Lichtschutzadditiven, erhältlich von der Fa. Ciba Spezialitätenchemie, Basel.

³⁵ Lösungsmittelgemisch, erhältlich von Exxon Mobile Petroleum & Chemical, B 1831 Machelen, Belgium.

³⁶ Antikocheradditiv, erhältlich von der Firma Byk Chemie, Wesel

10 Minuten bei 80°C vorgetrockneten Schicht aus einem handelsüblichen, konventionellen, schwarzen Basislack der Firma BASF Coatings AG beschichtet sind. Die Basislackschicht und die Klarlackschicht werden gemeinsam während 22 Minuten bei 140°C gehärtet. Die resultierende Basislackierung weist eine
5 Schichtdicke von 7,5 µm auf, die resultierende Klarlackierung eine Schichtdicke von ca. 35 µm.

Die resultierenden Klarlackfilme weisen eine sehr gute Kompatibilität - trotz des hohen Festkörperanteils – auf und zeichnen sich durch eine sehr gute
10 Oberflächenoptik aus. Der AMTEC-Restglanz der Beschichtungen beträgt 85 % und die Mikrohärtigkeit 97 N/mm².

Patentansprüche:

1. Klarlackzusammensetzung umfassend mindestens einen hyperverzweigten, dendritischen hydroxyfunktionellen Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 mg KOH/g gemessen über DIN 53240.
5
2. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester einen Löslichkeitsparameter SP von $\leq 10,3$ aufweist.
- 10 3. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Mittel mindestens eine Hydroxyfunktion des Polyesters mit mindestens einer Säure ausgewählt aus der Gruppe der isomeren C₈-C₉-Monocarbonsäuren verestert ist.
- 15 4. Klarlackzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester eine Hydroxylzahl von > 180 mg KOH/g, bevorzugt 185 - 240 mg KOH/g bestimmt gemäß DIN 53240 und eine Hydroxyfunktionalität (gegeben über die Anzahl der freien und der veresterten Hydroxygruppen des hydroxyfunktionellen Polyesters) von
20 größer als 16 aufweist.
5. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure gesättigt ist.
- 25 6. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure Octansäure oder Isononansäure, bevorzugt Isononansäure ist.
7. Klarlackzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester eine Säurezahl ≤ 6 , bevorzugt
30 0 – 5,5 bestimmt gemäß DIN 53402 aufweist.
8. Klarlackzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester ein zahlenmittleres

Molekulargewicht von 1500 - 4000 g/mol, bevorzugt 2000 – 3500 g/mol bestimmt über GPC mit einem Polystyrolstandard in THF mit 0,1 Gew.-% Essigsäure hat.

- 5 9. Klarlackzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester herstellbar ist über eine partielle Veresterung eines hydroxyfunktionellen Polyesters, der wiederum herstellbar ist über ein Verfahren zur Synthese eines dendritischen polymeren polyfunktioneller Polyalkohols (Polyesterpolyol) mit reaktiven und gegebenenfalls geschützten Hydroxylendgruppen,
- 10
- wobei der polymere Polyalkohol n dendritische Zweige besitzt, die von einem monomeren oder polymeren Initiatormolekül mit n reaktiven Gruppen (A) entspringen, wobei jeder Zweig g Verzweigungsgenerationen umfasst, wobei jede Generation mindestens einen polymeren oder monomeren Verzweigungskettenverlängerer mit drei funktionellen Gruppen, von denen mindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen (B) sind und eine eine Carboxylgruppe (C) ist, die mit der reaktiven Gruppe (A) und/oder den Hydroxylgruppen (B) reaktiv ist, umfasst, und gegebenenfalls mindestens eine Abstandhaltergeneration, die

15

 - 20 mindestens einen Abstandhalterkettenverlängerer mit zwei funktionellen Gruppen, von denen eine eine geschützte Hydroxylgruppe (B'') und eine eine Gruppe (D) ist, die mit einer Hydroxylgruppe reaktiv ist, umfasst, wobei n und g ganze Zahlen und mindestens 1 sind,
 - wobei (i) die zwei Hydroxylgruppen (B) des verwendeten monomeren oder polymeren Kettenverzweigungsverlängerers acetalgeschützte Hydroxylgruppen (B') sind, wobei der Schutz durch Acetal erhalten wird durch eine Reaktion zwischen den zwei Hydroxylgruppen (B) und einer acetalbildenden Carbonylverbindung; und

25

 - (ii) eine erste Verzweigungsgeneration zum Initiatormolekül hinzugefügt wird durch Reaktion zwischen der reaktiven Gruppe (A) und der

30

 - Carboxylgruppe (C) in einem molaren Verhältnis der reaktiven Gruppen (A) zu den Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die eine Generation umfassen, erhalten wird,

wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird; und wobei

- (iii) weitere Verzweigungsgenerationen hinzugefügt werden in $g - 1$ wiederholten Schritten durch Reaktion zwischen reaktiven Hydroxylgruppen (B), die durch Entschützung mittels Acetalspaltung erhalten werden, und Carboxylgruppen (C) in einem molaren Verhältnis von Hydroxylgruppen (B) zu Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die zwei oder mehr Generationen umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird, und
- gegebenenfalls (iv) auf Schritt (ii) und/oder jede Wiederholung von Schritt (iii) einzeln

(a) eine teilweise Schützung, wie beispielsweise Schützung als Acetal, Ketal und/oder Ester von verfügbaren reaktiven Hydroxylgruppen (B), wodurch ein polymerer Polyalkohol mit mindestens einer reaktiven Hydroxylgruppe (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder in einem wiederholten Schritt (ii) erhalten wird, und/oder

(b) der Zusatz des optionalen Abstandshalterkettenverlängerers, was nach Entschützung der geschützten Hydroxylgruppe (B'') einen polymeren Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder einem wiederholten Schritt (iii) und n dendritische Zweige ergibt, die eine oder mehrere Verzweigungsgenerationen umfassen, und mindestens eine Abstandshaltergeneration zumindest eine Teilgeneration ist;

folgt.

10. Klarlackzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyesteranteil 35 bis 65, bevorzugt 40

bis 60 Gew.-% bezogen auf den Festkörperanteil der Klarlackzusammensetzung beträgt.

- 5 11. Klarlackzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vernetzer mindestens ein Di- oder Polyisocyanat, mindestens ein Aminoplastharz und/oder mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin umfasst.
- 10 12. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzeranteil 30 bis 60, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% bezogen auf den Festkörperanteil der Klarlackzusammensetzung beträgt.
- 15 13. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vernetzer mindestens ein Di- oder Polyisocyanat umfasst.
- 20 14. Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von NCO-Gruppen zu freien OH-Gruppen $\leq 1,1:1$, bevorzugt 1,05:1 bis 0,85:1 ist.
- 25 15. Hyperverzweigter, dendritischer hydroxyfunktioneller Polyester mit einer OH-Zahl ≥ 180 mg KOH/g gemessen über DIN 53240.
16. Polyester nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester einen Löslichkeitsparameter SP von $\leq 10,3$ aufweist.
- 30 17. Polyester nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass im Mittel mindestens eine Hydroxyfunktion des Polyesters mit mindestens einer Säure ausgewählt aus der Gruppe der isomeren C₈-C₉-Monocarbonsäure verestert ist.
18. Polyester nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Hydroxylzahl von > 180 mg KOH/g, bevorzugt 185 - 240 mg KOH/g bestimmt nach DIN 53240 und eine Hydroxyfunktionalität (gegeben

über die Anzahl der freien und der säuremodifizierten Hydroxygruppen des hydroxyfunktionellen Polyesters) von größer als 16 aufweist.

- 5 19. Polyester nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure gesättigt ist.
- 10 20. Polyester nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure Octansäure oder Isononansäure, bevorzugt Isononansäure ist.
- 15 21. Polyester nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Säurezahl ≤ 6 , bevorzugt 0 – 5,5 bestimmt gemäß DIN 53402 aufweist.
- 20 22. Polyester nach einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass er ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 - 4000 g/mol, bevorzugt 2000 – 3500 g/mol bestimmt über GPC mit einem Polystyrolstandard in THF mit 0,1 Gew.-% Essigsäure hat.
- 25 23. Verfahren zur Herstellung eines hyperverzweigten, dendritischen, partiell säuremodifizierten Polyesters nach einem der Ansprüche 15 bis 22, bei dem zunächst
- ein dendritischer polymerer Polyalkohol (Polyesterpolyol) mit reaktiven und gegebenenfalls geschützten Hydroxylendgruppen, der n dendritische Zweige besitzt, die von einem monomeren oder polymeren Initiatormolekül mit n reaktiven Gruppen (A) entspringen, wobei jeder Zweig g Verzweigungsgenerationen umfasst, wobei jede Generation mindestens einen polymeren oder monomeren Verzweigungskettenverlängerer mit drei funktionellen Gruppen, von denen mindestens zwei reaktive Hydroxylgruppen (B) sind und eine eine Carboxylgruppe (C) ist, die mit der reaktiven Gruppe (A) und/oder den Hydroxylgruppen (B) reaktiv ist, umfasst, und gegebenenfalls mindestens eine Abstandhaltergeneration, die mindestens einen Abstandhalterkettenverlängerer mit zwei funktionellen Gruppen, von
- 30

denen eine eine geschützte Hydroxylgruppe (B'') und eine eine Gruppe (D) ist, die mit einer Hydroxylgruppe reaktiv ist, umfasst, wobei n und g ganze Zahlen und mindestens 1 sind, hergestellt wird,

- wobei (i) die zwei Hydroxylgruppen (B) des verwendeten monomeren oder polymeren Kettenverzweigungsverlängerers acetalgeschützte Hydroxylgruppen (B') sind, wobei der Schutz durch Acetal erhalten wird durch eine Reaktion zwischen den zwei Hydroxylgruppen (B) und einer acetalbildenden Carbonylverbindung;
- und (ii) eine erste Verzweigungsgeneration zum Initiator-molekül hinzugefügt wird durch Reaktion zwischen der reaktiven Gruppe (A) und der Carboxylgruppe (C) in einem molaren Verhältnis der reaktiven Gruppen (A) zu den Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die eine Generation umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird; und wobei
- (iii) weitere Verzweigungsgenerationen hinzugefügt werden in $g - 1$ wiederholten Schritten durch Reaktion zwischen reaktiven Hydroxylgruppen (B), die durch Entschützung mittels Acetalspaltung erhalten werden, und Carboxylgruppen (C) in einem molaren Verhältnis von Hydroxylgruppen (B) zu Carboxylgruppen (C) von mindestens 1, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') und n dendritischen Zweigen, die zwei oder mehr Generationen umfassen, erhalten wird, wobei die acetalgeschützten Hydroxylgruppen (B') gegebenenfalls mittels Acetalspaltung entschützt werden, wodurch ein polymerer Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) erhalten wird, und
- gegebenenfalls (iv) auf Schritt (ii) und/oder jede Wiederholung von Schritt (iii) einzeln
 - (a) eine teilweise Schützung, wie beispielsweise Schützung als Acetal, Ketal und/oder Ester von verfügbaren reaktiven Hydroxylgruppen (B), wodurch ein polymerer Polyalkohol mit mindestens einer reaktiven Hydroxylgruppe (B) für die

Verwendung in Schritt (iii) oder in einem wiederholten Schritt (ii) erhalten wird, und/oder

(b) der Zusatz des optionalen Abstandshalterkettenverlängerers, was nach Entschützung der geschützten Hydroxylgruppe (B'') einen polymeren Polyalkohol mit reaktiven Hydroxylgruppen (B) für die Verwendung in Schritt (iii) oder einem wiederholten Schritt (iii) und n dendritische Zweige ergibt, die eine oder mehrere Verzweigungsgenerationen umfassen, und mindestens eine Abstandshaltergeneration zumindest eine Teilgeneration ist;

folgt,

– gefolgt von einer partiellen Veresterung des hydroxyfunktionellen Polyesters mit einer C₈-C₉-Monocarbonsäure.

24. Verfahren zur Herstellung des Polyesters nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass ein hyperverzweigter, dendritischer, hydroxyfunktioneller Polyester partiell mit einer C₈-C₉-Monocarbonsäure verestert wird.

25. Verwendung einer Klarlackzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Klarlackbeschichtungszusammensetzungen für die Automobilserienlackierung, die Lackierung von Aufbauteilen oder Nutzfahrzeugen oder die Reparaturlackierung.

26. Verwendung einer Klarlackzusammensetzung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Klarlack für den Einsatz in einem Naß-in-naß-Lackierverfahren geeignet ist.

27. Substrat, beschichtet mit einer Klarlackzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/004495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/42 C08G63/91 C08G83/00 C09D201/00 C09D167/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal; WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93/17060 A (PERSTORP AB [SE]) 2 September 1993 (1993-09-02) cited in the application example 52	1-27
X	US 2002/119320 A1 (RAMESH SWAMINATHAN [US] ET AL) 29 August 2002 (2002-08-29) Harzzubereitung 2	1-27
X	WO 00/37542 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 29 June 2000 (2000-06-29) page 17, line 17 - page 18, line 9	1-27
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 2008

Date of mailing of the international search report

16/09/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, Marcus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/004495

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/093343 A (BASF AG [DE]; WAGNER EVA [DE]; BRUCHMANN BERND [DE]; KELLER PETER [DE]) 13 November 2003 (2003-11-13) cited in the application page 14, line 30 - line 42 examples 1-3	1-27
X	US 2002/136901 A1 (RAMESH SWAMINATHAN [US] ET AL) 26 September 2002 (2002-09-26) paragraph [0075] Harzzusammensetzung 1A	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/004495

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9317060	A	02-09-1993	AT 165609 T	15-05-1998
			AU 3653093 A	13-09-1993
			CA 2117486 A1	02-09-1993
			DE 69318295 D1	04-06-1998
			DE 69318295 T2	01-10-1998
			DK 630389 T3	07-10-1998
			EP 0630389 A1	28-12-1994
			ES 2115762 T3	01-07-1998
			HK 1005487 A1	08-01-1999
			JP 2574201 B2	22-01-1997
			JP 7504219 T	11-05-1995
			SE 468771 B	15-03-1993
			SE 9200564 A	15-03-1993
US 5418301 A	23-05-1995			
<hr/>				
US 2002119320	A1	29-08-2002	NONE	
<hr/>				
WO 0037542	A	29-06-2000	AU 3654299 A	12-07-2000
			DE 69930111 T2	07-09-2006
			EP 1157060 A1	28-11-2001
			JP 2002533198 T	08-10-2002
			US 6258896 B1	10-07-2001
			US 2001020062 A1	06-09-2001
<hr/>				
WO 03093343	A	13-11-2003	AT 343607 T	15-11-2006
			AU 2003240456 A1	17-11-2003
			CN 1649931 A	03-08-2005
			DE 10219508 A1	13-11-2003
			EP 1501882 A1	02-02-2005
			ES 2276066 T3	16-06-2007
			US 2005165177 A1	28-07-2005
<hr/>				
US 2002136901	A1	26-09-2002	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/004495

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/42 C08G63/91 C08G83/00 C09D201/00 C09D167/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93/17060 A (PERSTORP AB [SE]) 2. September 1993 (1993-09-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 52	1-27
X	US 2002/119320 A1 (RAMESH SWAMINATHAN [US] ET AL) 29. August 2002 (2002-08-29) Harzzubereitung 2	1-27
X	WO 00/37542 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Seite 17, Zeile 17 - Seite 18, Zeile 9 ----- -/--	1-27
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. September 2008		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 16/09/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Müller, Marcus

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004495

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/093343 A (BASF AG [DE]; WAGNER EVA [DE]; BRUCHMANN BERND [DE]; KELLER PETER [DE]) 13. November 2003 (2003-11-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 30 - Zeile 42 Beispiele 1-3	1-27
X	US 2002/136901 A1 (RAMESH SWAMINATHAN [US] ET AL) 26. September 2002 (2002-09-26) Absatz [0075] Harzzusammensetzung 1A	1-27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/004495

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9317060	A	02-09-1993	AT 165609 T 15-05-1998
			AU 3653093 A 13-09-1993
			CA 2117486 A1 02-09-1993
			DE 69318295 D1 04-06-1998
			DE 69318295 T2 01-10-1998
			DK 630389 T3 07-10-1998
			EP 0630389 A1 28-12-1994
			ES 2115762 T3 01-07-1998
			HK 1005487 A1 08-01-1999
			JP 2574201 B2 22-01-1997
			JP 7504219 T 11-05-1995
			SE 468771 B 15-03-1993
			SE 9200564 A 15-03-1993
			US 5418301 A 23-05-1995
US 2002119320	A1	29-08-2002	KEINE
WO 0037542	A	29-06-2000	AU 3654299 A 12-07-2000
			DE 69930111 T2 07-09-2006
			EP 1157060 A1 28-11-2001
			JP 2002533198 T 08-10-2002
			US 6258896 B1 10-07-2001
			US 2001020062 A1 06-09-2001
WO 03093343	A	13-11-2003	AT 343607 T 15-11-2006
			AU 2003240456 A1 17-11-2003
			CN 1649931 A 03-08-2005
			DE 10219508 A1 13-11-2003
			EP 1501882 A1 02-02-2005
			ES 2276066 T3 16-06-2007
			US 2005165177 A1 28-07-2005
US 2002136901	A1	26-09-2002	KEINE