



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 000 268 A1** 2009.08.13

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 000 268.2**

(22) Anmeldetag: **11.02.2008**

(43) Offenlegungstag: **13.08.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 20/10** (2006.01)
C08F 20/14 (2006.01)

(71) Anmelder:
Evonik Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
**Schmitt, Bardo, Dr., 55252 Mainz-Kastel, DE;
Omeis, Marianne, Dr., 46286 Dorsten, DE; Ebert,
Martina, 64807 Dieburg, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Orthoester geblocktem Poly(meth)acrylat sowie Verwendung als Vernetzer in Lackharzen auf Isocyanatbasis**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Poly(meth)acrylats mit wenigstens zwei durch einen Orthoester geblockten Hydroxylgruppen, bei welchem man wenigstens ein polymerisierbares (Meth)acrylatmonomer, welches wenigstens eine OH-Funktionalität oder einen Vorläufer davon umfasst, in Gegenwart wenigstens einer Orthoester-Verbindung bei Temperaturen größer 23°C polymerisiert. Die resultierenden Polymerisate, beispielsweise Orthoester geblockte Copolymere aus Isobornylmethacrylat, Methacrylsäure, 2-Ethylhexylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, eignen sich hervorragend als Zusatz zu Lackharzen auf Basis von Isocyanaten zur Vernetzung und ergeben Lacke oder Überzüge mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil bezüglich Härte, Flexibilität und Chemikalienbeständigkeit gegenüber polarerer Lösungsmitteln.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Poly(meth)acrylats mit wenigstens zwei durch einen Orthoester geblockten Hydroxylgruppen sowie die Verwendung derart erhältlicher geblockter Poly(meth)acrylate in Lackharzen, bevorzugt als Lösungspolymerisat zur Herstellung eines auf Isocyanat beruhenden Lacküberzugs.

[0002] Die Wirkung von Orthoesterverbindungen als Wasserfänger ist hinlänglich bekannt.

[0003] Zum speziellen Stand der Technik werden folgende Schriften genannt:

- (1) WO 2005/092934 A1 = PCT/US2005/008887;
- (2) JP60206812;
- (3) JP60206802;
- (4) JP01075578; und
- (5) EP 231932 A1.

[0004] Dokument (1) beschreibt Lackzusammensetzungen auf Isocyanatbasis, in denen Orthoestergruppen wenigstens zum Teil die Hydroxylgruppen von Poly(meth)acrylaten blockieren, wobei die Orthoestergruppen mittels Hydrolyse, beispielsweise durch Spuren von Wasser, welches in der Lackzusammensetzung vorhanden ist, entfernt werden können, um die Vernetzung bei der Umsetzung mit Isocyanatverbindungen zu fördern. Gemäß der Druckschrift (1) wird dabei so vorgegangen, dass man beispielsweise ein Copolymer aus z. B. HEMA (Hydroxyethylmethacrylat), MMA (Methylmethacrylat) und IBOA (Isobornylacrylat) für ca. 1 Stunde bei etwa 150°C Ölbadtemperatur mit einem Orthoester, beispielsweise 2-Ethoxy-1,3-dioxolan, umsetzt; und anschließend das so erhaltene Orthoester „geblockte“ Copolymer zur Filmbildung mit einem Isocyanat einsetzt. Dergestalt erhaltene Filme und Überzüge weisen bereits eine sehr gute Härte (gemessen als Pendelhärte nach DIN EN ISO 1522) als auch eine sehr gute Flexibilität (gemessen als Erichsen-Tiefung nach DIN 53156) auf. Allerdings sind neben der Härte und der Flexibilität für einen Lack auch seine Beständigkeit gegenüber Chemikalien, z. B. Säuren und Basen, und Lösungsmitteln von nicht unwesentlicher Bedeutung. Hierbei fällt jedoch auf, dass Überzüge aus Lacken gemäß der Druckschrift (1) gerade gegenüber etwas polarerer Lösungsmitteln wie 2-Propanol oder Methylethylketon über eine nicht für alle Anwendungen ausreichende Beständigkeit verfügen.

[0005] Gemäß den Schriften (2) und (3) wird vorgeschlagen, als Vernetzungsreagenz für die Erzeugung von auf Isocyanat basierenden Lacken Harze einzusetzen, die Polymerketten enthalten, die mehrere funktionelle Silangruppen enthalten. Diese funktionellen Gruppen dienen der Vernetzung und sind nicht Wiederholungseinheit der Polymerkette. Diese angesprochenen „Polysilane“ werden in Gegenwart von Orthoestern hergestellt. Diese „Polysilanverbindungen“ als Vernetzer sind zwar für einige Anwendungen recht brauchbar, sie sind jedoch relativ nachteilig, was die Härte und Flexibilität der damit erhältlichen Lacke auf Basis von Isocyanaten angeht. Insbesondere enthält die Harzrezeptur in (2) und (3) ein silanhaltiges Methacrylat. Silanhaltige Gruppen jedoch können später in Gegenwart von Wasser hydrolysieren und kondensieren und führen dann zur Filmbildung. Die Harze sind somit hydrolyseanfällig und deren Lagerstabilität ist geringer als bei Rezepturen ohne diese Komponente. Der resultierende Viskositätsanstieg ist beispielsweise in (2) beschrieben. Der Orthoester als Wasserfänger hat in dieser Rezeptur wahrscheinlich die Funktion, die Reaktion der Vernetzung zu verzögern. Im Gegensatz dazu stört Wasser die Vernetzung mit Isocyanat. Der Orthoester als Wasserfänger dient hier zur Optimierung der Vernetzung, indem Nebenreaktionen wie Harnstoffbildung und damit Blasenbildung im Film verringert werden.

[0006] Auch die Druckschriften (4) und (5) schlagen Si-haltiges Copolymere als Vernetzer für die Herstellung von Filmüberzügen vor. Gemäß (4) wird allerdings unter Zugabe von Wasser gearbeitet.

[0007] In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es Aufgabe der Erfindung Verfahren zur Herstellung von Orthoester geblockten Poly(meth)acrylaten anzugeben, die sich als Vernetzungsmittel für Lacke eignen, die auf Isocyanat basieren. Dabei sollen die resultierenden Lackzusammensetzungen und damit erhaltene Überzüge ein verbessertes Eigenschaftsprofil aufweisen. Insbesondere sollen Härte, Flexibilität und Beständigkeit der Überzüge gegen Chemikalien und Lösungsmittel im Vergleich zu bekannten Lacksystemen auf Basis von Poly(meth)acrylaten/Isocyanaten verbessert sein.

[0008] Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die sich jedoch ohne weiteres für den Fachmann aus der einleitenden Diskussion ableiten lassen, mit einem Verfahren, welches alle Merkmale des Anspruchs 1 aufweist. Vorteilhafte Verfahrensabwandlungen sind Gegenstand der abhängigen

Verfahrensansprüche. Die Verwendung der gemäß den Verfahrensansprüchen unmittelbar resultierenden Produkte wird in den Ansprüchen der entsprechenden Kategorie unter Schutz gestellt.

[0009] Dadurch, dass man erfindungsgemäß ein Poly(meth)acrylat mit wenigstens zwei durch einen Orthoester geblockten Hydroxylgruppen herstellt, indem man wenigstens ein polymerisierbares (Meth)acrylatmonomer, welches wenigstens eine OH-Funktionalität oder einen Vorläufer davon umfasst in Gegenwart wenigstens einer Orthoester-Verbindung bei Temperaturen größer 23°C polymerisiert, erhält man überraschender Weise ein Polymerisat, welches als Zusatz zu Lacken auf Basis von Isocyanaten den Erhalt von Überzügen, Filmen oder Lacken gestattet, die ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum im Hinblick auf Härte, Flexibilität und Beständigkeit aufweisen. So weisen mit dem erfindungsgemäßen Zusatz erhaltene Isocyanatüberzüge im Vergleich zum Stand der Technik eine etwa vergleichbare Härte auf (bestimmt als Pendelhärte) und eine nur geringfügig verschlechterte oder annähernd gleich große Flexibilität (bestimmt als Erichsen-Tiefung). Sie überragen jedoch eindeutig bezüglich der Chemikalienbeständigkeit gegenüber Alkoholen und Ketonen. Dabei unterscheidet sich die erfindungsgemäße Vorgehensweise vom Stand der Technik, beispielsweise in Form der D1 vor allem durch die Art der Blockierung der OH-Gruppen mit der Orthoesterverbindung. Während gemäß D1 ein „fertiges“ Copolymer mit einem Orthoester bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird, erfolgt die Blockierung der OH-Gruppen beim erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerisat/Copolymer bereits während der Polymerisation. Das heißt, die Monomeren werden gemäß der Erfindung in Gegenwart der Orthoesterverbindung polymerisiert. Der Stand der Technik in Form der D1 hingegen offenbart allenfalls eine nachträgliche Umsetzung des Polymeren im Sinne einer polymeranalogen Reaktion.

[0010] Sofern der Ausdruck „Blockierung“ oder „blockieren“ verwendet wird, ist darunter im Rahmen der Erfindung zu verstehen, dass es zu einer Umsetzung zwischen der Orthoester-Verbindung und wenigstens zweier Hydroxylgruppen eines Poly(meth)acrylats während des Vorganges der Polymerisation, d. h. der Erzeugung des Poly(meth)acrylats, kommt. Hierbei können vorzugsweise hydrolysierbare Orthoestergruppen entstehen. Der Ausdruck „wenigstens zweier Hydroxylgruppen eines Poly(meth)acrylats“ ist dabei nicht restriktiv zu verstehen. Es können insbesondere auch zwei Hydroxylgruppen „blockiert“ werden, die nicht an einer Kette des Polymers sind, sondern die sich an zwei verschiedenen Ketten des Poly(meth)acrylats befinden.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden etwa 25% bis etwa 100% der zur Umsetzung mit einer Orthoesterverbindung fähigen Hydroxylgruppen des im Verlauf der Polymerisation gebildeten Poly(meth)acrylats blockiert. Noch mehr bevorzugt werden mindestens etwa 40%, weiter bevorzugt werden etwa 65% und noch weiter bevorzugt mehr als etwa 75% der vorhandenen und zur Umsetzung zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen blockiert. Dabei beziehen sich die Prozentangaben auf Molprozent. Sofern ein Mol eines zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Monomers eingesetzt wird, bedeutet die Angabe 75%, dass hydrolysierbare Orthoesterverbindungen oder diesen gleichwertige Bindungen mit 1,5 Mol insgesamt 2 Mol zur Bindungsbildung zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen ausgebildet worden sind.

[0012] Der Zeitpunkt der Zugabe des Orthoesters zur Blockierung der OH-Gruppen eines zu polymerisierenden Monomeransatzes von (Meth)acrylatmonomeren, von denen wenigstens eins über eine OH-Funktionalität oder einen Vorläufer davon verfügt, ist einerseits kritisch (verglichen mit dem Stand der Technik) andererseits aber auch relativ unkritisch, verglichen mit dem Bezugspunkt des Polymerisationsvorganges der Monomeren. So ist eine Zugabe vor dem Auslösen der Polymerisation möglich, genauso wie eine Zugabe während der Polymerisation möglich ist. Einerseits kann man also den Orthoester während der Polymerisation zudosieren. Man kann ihn aber auch vorlegen.

[0013] In einer besonders zweckmäßigen Verfahrensvariante sieht die Erfindung vor, dass man

- a) einen Orthoester vorlegt;
- b) anschließend zu der Vorlage a) wenigstens ein polymerisierbares (Meth)acrylatmonomer, welches wenigstens eine OH-Funktionalität oder einen Vorläufer davon umfasst, hinzufügt; und
- c) die in b) erhaltene Mischung bei Temperaturen größer 23°C polymerisiert.

[0014] Die Umsetzung mit dem Orthoester ist eine thermische Reaktion. Der Vorgang der Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Orthoesters kann daher prinzipiell über einen weiten Temperaturbereich durchgeführt werden. Im Allgemeinen kann man bereits bei Raumtemperatur verwertbare Ergebnisse erzielen. Bevorzugt werden jedoch erhöhte Temperaturen, das sind Temperaturen von größer als Raumtemperatur, insbesondere größer als 23°C. Raumtemperatur.

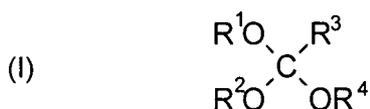
[0015] In einer besonderen Modifikation kennzeichnet sich das Verfahren der Erfindung dadurch, dass man

die Mischung b) bei Temperaturen im Bereich von 70°C bis 180°C über eine Zeitspanne von 1 h bis 10 h polymerisiert.

[0016] Von besonderem Interesse sind auch Verfahren, bei denen man die Mischung b) bei Temperaturen im Bereich von 110°C bis 160°C, zweckmäßig 120°C bis 150°C, über eine Zeitspanne von 2 h bis 6 h, zweckmäßig 3 h bis 5 h, polymerisiert.

[0017] Die Umsetzung verläuft grundsätzlich ohne Einsatz eines Katalysators, nur über die Zufuhr von thermischer Energie, sei es von außen oder durch frei werdende Energie aus der Polymerisationsreaktion. Falls gewünscht und/oder erforderlich kann auch ein Katalysator eingesetzt werden.

[0018] Grundsätzlich kann man für das Verfahren der Erfindung jede geeignete Orthoester-Verbindung einsetzen. Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Verfahren, bei denen man als Orthoester eine Verbindung der Formel (I) vorlegt:



worin unabhängig voneinander C₁-C₆ Alkyl oder C₅-C₇ Cycloalkyl sind, wobei optional die beiden Reste R¹ und R² miteinander zu einem fünf bis siebengliedrigen Ring verbunden sein können, der zwei Sauerstoffatome enthält, R³ Wasserstoff, C₁-C₆ Alkyl oder ein aromatischer Rest ist, und R⁴ C₁-C₆ Alkyl ist.

[0019] Unter C₁-C₆ Alkyl wird hier sowie im Rahmen der gesamten Offenbarung ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit eins bis sechs Kohlenstoffatomen verstanden. Hierzu gehören unter anderem die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, 2-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, 2-Hexyl und iso-Hexyl.

[0020] Zu den bevorzugten Resten C₅-C₇ Cycloalkyl gehören im Sinne der Erfindung beispielsweise der Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und der Cycloheptylrest.

[0021] Zu den aromatischen Resten gehören vorzugsweise der Phenyl- und der Benzylrest. Die aromatischen Reste können bis zu vierfach durch C₁-C₆ Alkyl substituiert sein.

[0022] Zu den im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugten Orthoester-Verbindungen gehören unter anderem Trimethylorthoformiat, Triethylorthoformiat, Trimethylorthopropionat, Triethylorthopropionat und/oder 2-Ethoxy-1,3-dioxalan.

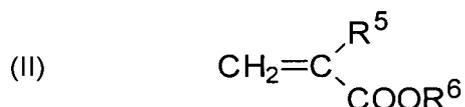
[0023] Ganz besonderes Interesse genießen erfindungsgemäße Verfahren, die sich dadurch auszeichnen, dass man als Orthoester Triethylorthoformiat und/oder Triethylorthopropionat einsetzt.

[0024] Die zu polymerisierende Monomermischung weist erfindungsgemäß wenigstens ein polymerisierbares (Meth)acrylatmonomer auf, welches wiederum wenigstens eine Hydroxylgruppe oder OH-Funktionalität aufweist.

[0025] Hierbei sowie in der gesamten Offenbarung versteht man unter der Schreibweise (Meth)acrylat sowohl Acrylat als auch Methacrylat. Die OH-Funktionalität kann dabei am einzigen Monomer der Mischung vorhanden sein. Beispielhaft hierfür stehen Monomere wie HEMA (Hydroxyethyl(meth)acrylat).

[0026] Bei weitem bevorzugt sind für die Erfindung allerdings Verfahren, die sich dadurch auszeichnen, dass man

A) wenigstens ein polymerisierbares (Meth)acrylatmonomer mit der Formel (II)



worin R⁵ Wasserstoff oder Methyl ist und R⁶ linear oder verzweigt C₁-C₆₀ Alkyl, C₅-C₇ Cycloalkyl, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit C₁-C₆ Alkyl substituiert sein kann, oder ein aromatischer Rest sein kann, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach, höchstens bis zu vierfach, mit C₁-C₆ Alkylresten substituiert sein kann,

in Mischung mit

B) wenigstens einem polymerisierbaren (Meth)acrylatmonomer, welches wenigstens eine Hydroxylgruppe und/oder einen Vorläufer davon enthält, einsetzt.

[0027] Bei dieser Variante werden also wenigstens zwei verschiedene polymerisierbare Monomere eingesetzt, von denen eins eine blockierbare OH-Gruppe aufweist. Genauso zweckmäßig werden Mischungen aus Monomeren polymerisiert, wobei wenigstens zwei Monomere ohne blockierbare OH-Gruppen zusammen mit wenigstens einem Monomeren verwendet werden, welches über eine OH-Gruppe verfügt. Ebenso bevorzugt sind Verfahren, bei denen zwei verschiedene Monomere mit blockierbaren OH-Gruppen mit wenigstens einem Monomeren ohne blockierbare OH-Gruppe polymerisiert werden.

[0028] Bei den Monomeren ohne blockierbare OH-Gruppe handelt es sich beispielsweise um Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von geradkettigen oder verzweigten Monoalkoholen mit ein bis 60 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von geradkettigen oder verzweigten Monoalkoholen mit ein bis 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Ester sind Alkylacrylate und Methacrylate mit ein bis 12 Kohlenstoffen in den Alkylgruppen, noch mehr bevorzugt sind Alkylacrylate und Methacrylate mit zwei bis 8 Kohlenstoffen in den Alkylgruppen.

[0029] Zu den besonders zweckmäßigen (Meth)acrylatmonomeren gehören unter anderem Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Nonylacrylat, Laurylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Nonylmethacrylat, Laurylmethacrylat und ähnliche Verbindungen.

[0030] Von besonderem Interesse sind ebenfalls Isobornylmethacrylat- und Isobornylacrylatmonomere.

[0031] Es können auch Cycloaliphatische (Meth)acrylate eingesetzt werden, wie zum Beispiel Trimethylcyclohexylacrylat, t-Butylcyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und ähnliche Monomere.

[0032] Bevorzugt sind auch Benzylacrylat und/oder Benzylmethacrylat als Komponente A, d. h. Monomere der Formel II.

[0033] Bei den polymerisierbaren Monomeren der Komponente B handelt es sich um solche Monomere, die eine oder eine Mehrzahl von Hydroxylgruppen oder OH-Funktionalität oder Vorläufer davon aufweisen. Insbesondere umfassen ethylenisch ungesättigte Monomere, die Hydroxylgruppen oder OH-Funktionalität oder Vorläufer davon aufweisen Hydroxyalkylacrylate und Hydroxyalkylmethacrylate. Zu besonders geeigneten Monomeren gehören unter anderem Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyisopropylacrylat, 2,-3-Dihydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Dihydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisopropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Dihydroxypropylmethacrylat, Dihydroxybutylmethacrylat, jeweils einzeln oder auch in Mischung von zwei oder mehreren.

[0034] Wie angesprochen kann man die Hydroxylgruppe oder OH-Funktionalität auch über eine Vorläuferverbindung in die zu polymerisierende Monomermischung einbringen. Dies geschieht beispielsweise über die Epoxygruppe eines Glycidylmethacrylats. Eine solche Epoxygruppe kann durch Spuren von Wasser über eine Hydrolyse während der Polymerisation in eine OH-Gruppe umgewandelt werden.

[0035] Neben den genannten Monomeren können auch noch weitere ethylenisch ungesättigte Monomere co-polymerisiert werden. Wenn diese Monomere co-polymerisiert werden, so beträgt deren Anteil insgesamt zusammen weniger als 50 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Monomere. Zu geeigneten weiteren Monomeren gehören in einer nicht abschließenden Aufzählung Acrylsäure und Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid und Abkömmlinge wie Alkoxymethyl(meth)acrylamidmonomere, wie beispielsweise Methacrylamid, N-Isobutoxymethylmethacrylamid und N-Methylolmethacrylamid; Amino(meth)acrylate wie beispielsweise N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat; Malein-, Itacon- und Fumarsäureanhydrid sowie deren Halb- und Diester; Vinylaromaten wie Styrol, Alpha-Methylstyrol und Vinyltoluol und Polyethylen glycolmonoacrylate und -monomethacrylate.

[0036] Außerdem möglich ist der Einsatz anderer funktionaler Monomere wie Acrylnitril, Allylmethacrylat, Acetoacetoxyethylmethacrylat, Methylacrylamidoglycolatmethylether, Ethylenharnstoffethylmethacrylat,

2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure, Umsetzungsprodukte von Monoepoxyestern oder Monoepoxyethern mit alpha-beta-ungesättigten Säuren und Umsetzungsprodukte von Glycidyl(meth)acrylat mit monofunktionalen Säuren mit bis zu 22 Kohlenstoffatomen.

[0037] Insbesondere zeichnet sich das Verfahren der Erfindung dadurch aus, dass als polymerisierbare Monomere keine Si-haltigen Monomere eingesetzt werden, die im resultierenden Polymer oder Copolymer Silangruppen ergeben, welche als Vernetzer bei der Filmherstellung wirken könnten.

[0038] Eine spezielle und sehr zweckmäßige Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt als polymerisierbare Monomere eine Mischung aus Isobornylmethacrylat, Methacrylsäure, 2-Ethylhexylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat ein.

[0039] Das Verfahren der Erfindung kann in Substanz oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Polymerisation in einem Lösungsmittel durchgeführt, ganz besonders zweckmäßig in einem organischen Lösungsmittel. Hier kommen vor allem inerte Lösungsmittel in Frage wie etwa aliphatische oder alizyklische Kohlenwasserstoffverbindungen oder leicht polarere Lösungsmittel wie Ether oder Ester. Besonders zweckmäßig als Lösungsmittel ist zum Beispiel n-Butylacetat.

[0040] Das Lösungspolymerisat gemäß der Erfindung eignet sich in besonderer Weise als Vernetzer in Lackharzen auf Isocyanatbasis. Hierzu kann es entweder aus der Lösung isoliert werden oder direkt mit einem geeigneten Feststoffgehalt direkt in Lösung eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Verwendung des Lösungspolymerisats mit einem Feststoffgehalt im Bereich zwischen 20 bis 80% (w/w) zur Herstellung eines auf Isocyanat beruhenden Überzugs.

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1 (V1): Harz-Synthese ohne o-Ester

[0041] 66,68 g n-Butylacetat wurden in einem 4-Hals-Rundkolben mit Säbelrührer und Rückflußkühler auf 145°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Es wurde 0,25 L/min Stickstoff durch den Kolben geleitet.

[0042] 20,44 g tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, 82,31 g Isobornylmethacrylat, 54,87 g 2-Hydroxyethylmethacrylat, 128,95 g 2-Ethylhexylmethacrylat, 8,23 g Methacrylsäure und 4,92 g Mercaptoethanol wurden gemischt und innerhalb von 4 h zudosiert.

[0043] Anschließend wurden 30 min bei unveränderter Temperatur nachgerührt. Nach Abkühlen auf 80°C wurden 0,28 g tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat zugesetzt und 2 h bei 80°C gerührt. Abschließend wurde das Gemisch mit 33,32 g n-Butylacetat verdünnt, nochmals 30 min nachgerührt und abgefüllt.

[0044] 24,0 g des hergestellten Lösungspolymerisats 1 wurden durch Verdünnen mit 6,0 g n-Butylacetat auf einen Feststoffgehalt von 60% eingestellt.

Vergleichsbeispiel 2 (V2): Zugabe des o-Ester zum Polymer

[0045] Dem Lösungspolymerisat aus Vergleichsbeispiel 1 wurde vor der abschließenden Einstellung des Feststoffgehaltes 25,0 g Triethylorthoformiat zugesetzt. Die Mischung wurde in einem 4-Hals-Rundkolben mit Säbelrührer und Rückflußkühler auf 145°C (Ölbadtemperatur) erhitzt und 1 Stunde unter Inertgasatmosphäre bewegt.

[0046] Abschließend wurde das Gemisch mit 33,32 g n-Butylacetat verdünnt, nochmals 30 min nachgerührt und abgefüllt.

[0047] 24,0 g des hergestellten Lösungspolymerisats 2 wurden durch Verdünnen mit 6,0 g n-Butylacetat auf einen Feststoffgehalt von 60% eingestellt.

Beispiel 1 (B1): Zugabe des o-Ester vor oder während der Polymerisation

[0048] 25,0 g Triethylorthoformiat und 62,51 g n-Butylacetat wurden in einem 4-Hals-Rundkolben mit Säbelrührer und Rückflußkühler auf 145°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Es wurde 0,25 L/min Stickstoff durch den Kolben geleitet.

[0049] 19,16 g tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, 77,16 g Isobornylmethacrylat, 51,44 g 2-Hydroxyethylmethacrylat, 120,89 g 2-Ethylhexylmethacrylat, 7,72 g Methacrylsäure und 4,61 g Mercaptoethanol wurden gemischt und innerhalb von 4 h zudosiert.

[0050] Anschließend wurden 30 min bei unveränderter Temperatur nachgerührt. Nach Abkühlen auf 80°C wurden 0,26 g tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat zugesetzt und 2 h bei 80°C gerührt. Abschließend wurde das Gemisch mit 31,24 g n-Butylacetat verdünnt, nochmals 30 min nachgerührt und abgefüllt.

[0051] 24,0 g des hergestellten Lösungspolymerisats 3 wurden durch Verdünnen mit 6,0 g n-Butylacetat auf einen Feststoffgehalt von 60% eingestellt.

Filmherstellung

[0052] 4,97 g einer 60%igen Hexamethylendiisocyanat-Trimer-Lösung (HDI) wurden mit je 15,03 g der Lösungspolymerisate 1, 2 und 3 aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 bzw. dem Beispiel 1 und je 0,0902 g einer 1%igen Dibutylzinndilaurat-Lösung (0,01% bezogen auf Polymer an DBTL = Katalysator) versetzt und auf einem Magnetrührer homogenisiert. Das Verhältnis NCO/OH betrug 50/50.

[0053] Diese Mischungen wurden mit Hilfe eines 100 µm-Filmziehrahmens auf gelbchromatierte Aluminiumbleche aufgebracht und für 25 min bei 145°C im Umlufttrockenschrank vernetzt und getrocknet.

[0054] Die Schichtdicke des erhaltenen Films war $30 \pm 1,5$ µm auf Aluminiumplättchen

Mechanische Prüfung der Filme

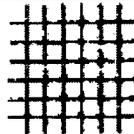
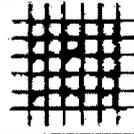
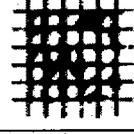
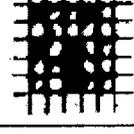
[0055] Die gemäß Filmherstellung erhaltenen Filme 1, 2 und 3, korrespondierend zu den Vergleichsbeispielen 1 und 2 bzw. dem Beispiel 3, wurden verschiedenen Tests unterzogen.

1. Pendelhärte

Gemessen nach DIN EN ISO 1522

2. Schnitt

[0056] Mit einem Gitterschnittgerät mit 6 parallelen Klingen wurden zwei Schnitte im rechten Winkel zueinander durch die Filme geführt. Das Aussehen der Schnittränder und die Menge der abgeplatzten Teilstücke wurden anhand der folgenden Beschreibung visuell beurteilt:

Gitterschnitt-Kennwert	Beschreibung	Bild
Gt 0	Die Schnittländer sind vollkommen glatt, kein Teilstück des Anstriches ist abgeplatzt.	-
Gt 1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter des Anstriches abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 5 % der Teilstücke.	
Gt 2	Der Anstrich ist längs der Schnittländer und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 15 % der Teilstücke.	
Gt 3	Der Anstrich ist längs der Schnittländer teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt und/oder der Anstrich ist von einzelnen Teilstücken ganz oder teilweise abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 35 % der Teilstücke.	
Gt 4	Der Anstrich ist längs der Schnittländer in breiten Streifen und/oder von einzelnen Teilstücken ganz oder teilweise abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 65 % der Teilstücke.	
Gt 5	Abgeplatzte Fläche mehr als 65 % der Teilstücke.	-

3. Erichsentiefung

Gemessen nach DIN 53156

4. Beständigkeit gegen Laugen und Säuren (BART)

Gemessen nach der in DE 19850210 beschriebenen Methode bei 50°C und 80°C

5. Chemikalienbeständigkeit

[0057] Zu prüfende Reagenzien waren Bremsflüssigkeit, Diesel, 2-Propanol und Methylethylketon (MEK).

[0058] Die hergestellten Filme wurden auf ihre Beständigkeit hin untersucht, indem 0,70 g Zellstoff, getränkt mit 5,0 g der jeweiligen Prüfflüssigkeit und abgedeckt mit einem Uhrglas, 15 min auf den Film gepresst wurde. Die Uhrgläser wurden mit 500 g belastet.

[0059] Die Filme wurden bei Raumtemperatur für 24 h getrocknet, anschließend an den behandelten Stellen erneut die Pendelhärte bestimmt und mit den Werten der unbehandelten Filme verglichen.

6. Quellverhalten

[0060] Es wurden Polymerfilme wie beschrieben hergestellt. Als Untergrund wurde Hostaphanfolie verwendet. Nach Trocknung bei 80°C für 1 Tag wurden die Filme von der Folie gelöst und Probekörper (Masse: 3,0 × 1,5 cm) zurechtgeschnitten.

[0061] Diese wurden anschließend in 50 g Isopropanol auf Drahtnetzen in klaren Weithalsflaschen gelagert und die Gewichtszunahme durch regelmäßiges Auswiegen nach Abtupfen mit Küchenpapier bestimmt.

[0062] Die nachstehende Tabelle 1 fasst die erhaltenen Ergebnisse zusammen:

Tabelle 1

Vgl. (V) / Bsp. (B)	V1	V2	B1
Ortho-Ester	---	5% Triethylformiat	5% Triethylformiat
Art der Zugabe Des Orthoesters	—	Zugabe zum Polymer; 1 Std. Rühren bei 145°C	Zugabe vor und/oder während des Polymerisierens
Pendelhärte	184 s	192 s	193s
Schnitt	Gt 0	Gt 0	Gt 0
Erichsentiefung	4,9 mm	6,1 mm	5,5 mm
BART 50°C	NaOH (5 %)	0	0
	HCl (20 %)	0	0
	H ₂ SO ₄ (36 %)	0	0
BART 80°C	NaOH (5 %)	0	1
	HCl (20 %)	1	1
	H ₂ SO ₄ (36 %)	0	0
Chemikalien- beständigkeit	Unbehandelt	184 s	192s
	Bremsflüssigkeit	183 s	185 s
	Diesel	182 s	187 s
	2-Propanol	168s	120 s
	MEK	169s	142s
Quellverhalten eines 1000 µm Films in 2-Propanol; RT, 8 Std.	34,0%	36,3 %	29,7 %

[0063] Die gemessenen Daten belegen folgende Aussagen:

- Die Härte (gemessen als Pendelhärte) der Filme V2 und B1, die jeweils unter Verwendung von Polymerisaten erhalten wurden, die mit 5% Orthoester hergestellt wurden, ist von vergleichbarer Größenordnung.
- Die Härte (gemessen als Pendelhärte) sowohl des Films V2 als auch des Film B1, die jeweils unter Verwendung von Polymerisaten erhalten wurden, die mit 5% Orthoester hergestellt wurden, ist signifikant größer als die Härte des Films V1, der unter Verwendung eines Polymerisats erhalten wurde, welches ohne Zusatz eines Orthoesters hergestellt wurde.
- Die Flexibilität (gemessen als Erichsen-Tiefung) des Films V2 verglichen mit der Flexibilität des Films B1, die jeweils unter Verwendung von Polymerisaten erhalten wurden, die mit 5% Orthoester hergestellt wurden, ist etwas größer.
- Die Flexibilität (gemessen als Erichsen-Tiefung) sowohl des Films V2 als auch des Film B1, die jeweils unter Verwendung von Polymerisaten erhalten wurden, die mit 5% Orthoester hergestellt wurden, ist größer als die Flexibilität des Films V1, der unter Verwendung eines Polymerisats erhalten wurde, welches ohne Zusatz eines Orthoesters hergestellt wurde.
- Die Chemikalienbeständigkeit gegenüber unpolaren Lösungen, wie Bremsflüssigkeit oder Dieselkraftstoff, ist bei V1 (ohne Orthoester) in etwa gleich gut, bezogen auf die unbehandelte Referenz.
- Die Chemikalienbeständigkeit gegenüber unpolaren Lösungen, wie Bremsflüssigkeit oder Dieselkraftstoff, ist bei V2 und B1 nur geringfügig verschlechtert, jeweils bezogen auf die unbehandelte Referenz.

- Insgesamt ist die Chemikalienbeständigkeit gegenüber unpolaren Lösungen, wie Bremsflüssigkeit oder Dieseldieselkraftstoff, sowohl bei V2 als auch bei B1 geringfügig gegenüber V1 verbessert.
- Die Chemikalienbeständigkeit gegenüber polarerer Lösungsmitteln, wie 2-Methanol oder MEK (Methylethylketon), ist sowohl bei V2 als auch B1 gegenüber V1 (ohne Orthoester) verschlechtert.
- Allerdings ist die Chemikalienbeständigkeit gegenüber polarerer Lösungsmitteln, wie 2-Methanol oder MEK (Methylethylketon), bei B1 signifikant weniger verschlechtert als bei V2. Im Prinzip liegt die Chemikalienbeständigkeit von B1 gegenüber MEK bereits auf dem Niveau von V1, während V2 deutlich abfällt.
- Das Quellverhalten (gemessen in 2-Propanol) eines erfindungsgemäßen Filmes B1 ist deutlich verbessert sowohl gegenüber V1 als auch V2.

[0064] Insgesamt kann man das Fazit ziehen, dass Härte (Pendelhärte) und Flexibilität (Erichsen-Tiefung) des erfindungsgemäßen Filmes B1 absolut vergleichbar sind zu V2, dass aber der erfindungsgemäße Film im Vergleich zu V2 seine Stärken bei der Chemikalienbeständigkeit gegenüber polarerer Lösungsmitteln aufweist, wo er auf dem Niveau eines Filmes ohne Zugabe eines Orthoesters (V1) liegt. Zusätzlich verfügt der erfindungsgemäße Film über ein überraschend verbessertes Quellverhalten gegenüber 2-Propanol.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- WO 2005/092934 A1 [0003]
- US 2005/008887 [0003]
- JP 60206812 [0003]
- JP 60206802 [0003]
- JP 01075578 [0003]
- EP 231932 A1 [0003]
- DE 19850210 [0056]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN EN ISO 1522 [0004]
- DIN 53156 [0004]
- DIN EN ISO 1522 [0055]
- DIN 53156 [0056]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Poly(meth)acrylats mit wenigstens zwei durch einen Orthoester geblockten Hydroxylgruppen, bei welchem man wenigstens ein polymerisierbares (Meth)acrylatmonomer, welches wenigstens eine OH-Funktionalität oder einen Vorläufer davon umfasst in Gegenwart wenigstens einer Orthoester-Verbindung bei Temperaturen größer 23°C polymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem man

a) einen Orthoester vorlegt;

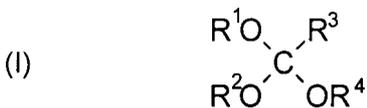
b) anschließend zu der Vorlage a) wenigstens ein polymerisierbares (Meth)acrylatmonomer, welches wenigstens eine OH-Funktionalität oder einen Vorläufer davon umfasst, hinzufügt; und

c) die in b) erhaltene Mischung bei Temperaturen größer 23°C polymerisiert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung b) bei Temperaturen im Bereich von 70°C bis 180°C über eine Zeitspanne von 1 h bis 10 h polymerisiert.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung b) bei Temperaturen im Bereich von 110°C bis 160°C, zweckmäßig 120°C bis 150°C, über eine Zeitspanne von 2 h bis 6 h, zweckmäßig 3 h bis 5 h, polymerisiert.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Orthoester eine Verbindung der Formel (I) vorlegt:



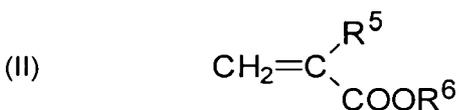
worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_6 Alkyl oder C_5 - C_7 Cycloalkyl sind, R^3 Wasserstoff, C_1 - C_6 Alkyl oder ein aromatischer Rest ist, und R^4 C_1 - C_6 Alkyl ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Orthoester Trimethylorthoformiat, Triethylorthoformiat, Trimethylorthopropionat, Triethylorthopropionat und/oder 2-Ethoxy-1,3-dioxolan ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Orthoester Triethylorthoformiat und/oder Triethylorthopropionat ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Poly(meth)acrylat-Copolymer herstellt, wobei man

A) wenigsten ein polymerisierbares (Meth)acrylatmonomer der Formel (II)



worin R^5 Wasserstoff oder Methyl ist und R^6 linear oder verzweigt C_1 - C_{60} Alkyl, C_5 - C_7 Cycloalkyl, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit C_1 - C_6 Alkyl substituiert sein kann, oder ein aromatischer Rest sein kann, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach, höchstens bis zu vierfach, mit C_1 - C_6 Alkylresten substituiert sein kann, in Mischung mit

B) wenigstens einem polymerisierbaren (Meth)acrylatmonomer, welches wenigstens eine Hydroxylgruppe und/oder einen Vorläufer davon enthält, einsetzt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–8, dadurch gekennzeichnet, dass man als polymerisierbare Monomere eine Mischung aus Isobornylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Methacrylsäure einsetzt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man ein von Silangruppen freies Poly(meth)acrylat herstellt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem organischen Lösungsmittel polymerisiert.

12. Lösungspolymerisat erhältlich nach Anspruch 11.

13. Verwendung des Lösungspolymerisats nach Anspruch 12 mit einem Feststoffgehalt im Bereich zwischen 20 bis 80% (w/w) zur Herstellung eines auf Isocyanat beruhenden Überzugs.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen