



(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 002 888.9**

(22) Anmeldetag: **07.05.2009**

(43) Offenlegungstag: **11.11.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 133/14** (2006.01)

C09D 133/02 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

**Schmitt, Bardo, Dr., 55252 Mainz-Kastel, DE;
Martin, Reinhold, 64732 Bad König, DE; Ebert,
Martina, 64807 Dieburg, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Beschichtungsmittel, Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung und beschichteter Gegenstand**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, umfassend mindestens ein Aminogruppen-haltiges (Meth)acrylat-Polymer, das 0,1 bis 15 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von Monomeren mit Oxazolidingruppen abgeleitet sind, und 20 bis 99,9 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, und mindestens ein funktionales Polymer mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen.

Darüber hinaus beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung. Ferner beschreibt die vorliegende Erfindung einen beschichteten Gegenstand, der eine Beschichtung umfasst, die durch das Verfahren erhältlich ist.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung und einen beschichteten Gegenstand.

[0002] Beschichtungsmittel, insbesondere Lacke werden seit langer Zeit synthetisch hergestellt. Basierend auf deren wirtschaftlicher Bedeutung wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, die Eigenschaften dieser Beschichtungsmittel an unterschiedliche Bedürfnisse anzupassen. Hierfür werden vielfach Additive eingesetzt oder die Bindemittel als solche modifiziert. Allerdings führt eine Optimierung einer bestimmten Eigenschaft vielfach zu Nachteilen bezüglich anderer Merkmale dieser Beschichtungsmittel.

[0003] Beispielsweise sind Beschichtungsmittel aus dem Stand der Technik bekannt, die Verbindungen mit Oxazolidin-Gruppen umfassen. Zu diesem Stand der Technik gehören unter anderem die Dokumente DE-A 26 10 406, EP-A 0 409 459, EP-A-0 728 822, US 5,672,379, US 3,037,006 und EP-A-0 302 373.

[0004] Die Druckschrift DE-A 26 10 406 betrifft Zusammensetzungen, die mindestens ein Oxazolidin und mindestens ein Polyanhydrid enthalten und in Gegenwart von Wasser zu zähen, chemisch beständigen Polymermaterialien aushärten. In dieser Druckschrift werden eine Vielzahl unterschiedlicher Oxazolidine und Polyanhydride aufgezählt, wobei der Anteil an Oxazolidin-Gruppen oder an Anhydridgruppen in diesen Verbindungen nicht näher spezifiziert ist. In den Beispielen werden insbesondere Polyanhydride eingesetzt, die durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Holzöl erhalten wurden. Ein Beschichtungsmittel, welches Copolymere mit Säureanhydridgruppen und Copolymere mit Oxazolidin-Gruppen umfasst, wird nicht explizit dargelegt. Weiterhin werden lediglich Polymere beschrieben, die in Lösungsmitteln hergestellt wurden.

[0005] Das Dokument EP-A 0 409 459 beschreibt wässrige Dispersionen, die ein polyfunktionales Aminpolymer und ein anionisch stabilisiertes Emulsionspolymer aufweisen. In den Beispielen werden insbesondere Homopolymere, welche durch Polymerisation von Oxazolidinethylmethacrylat (OXEMA) erhalten wurden, in Kombination mit Copolymeren eingesetzt, welche Säuregruppen umfassen. Polymere mit einem geringen Anteil an Oxazolidin-Gruppen werden in dieser Druckschrift nicht explizit aufgeführt, wobei der Anteil an Comonomeren auf 80 Gew.-% begrenzt ist.

[0006] Die Schrift EP-A-0 728 822 offenbart Beschichtungsmittel, die mindestens ein filmbildendes Polymer mit anionischen Eigenschaften und mindestens ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Polymer mit Aminogruppen aufweisen. Das aminogruppenhaltige Polymer umfasst mindestens 20 Gew.-% Einheiten, die von Monomeren mit einer Aminogruppe abgeleitet sind. In den Beispielen werden insbesondere Mischungen von säuregruppenhaltigen Polymeren und Homopolymeren, welche durch Polymerisation von Oxazolidinethylmethacrylat (OXEMA) erhalten wurden, dargelegt.

[0007] Das Patent US 5,672,379 beschreibt wässrige Dispersionen, die insbesondere zur Herstellung von Straßenmarkierungen dienen können. Unter anderem können diese wässrigen Dispersionen Polymere mit Säuregruppen und Polymere mit Aminogruppen aufweisen. Gemäß der Offenbarung dieser Druckschrift enthalten die Polymere mit Aminogruppen mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 50% Einheiten, die von aminogruppenhaltigen Monomeren abgeleitet sind. In den Beispielen werden lediglich Homopolymere aus Oxazolidinethylmethacrylat verwendet.

[0008] Die Patentschrift US 3,037,006 beschreibt die Herstellung und die Polymerisation verschiedener Oxazolidinalkyl(meth)acrylate. Mischungen von Polymeren mit Oxazolidingruppen und Polymeren mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppen werden nicht dargelegt.

[0009] Die Offenlegungsschrift EP-A-0 302 373 beschreibt feuchtigkeithärtende Bindemittelkompositionen von Polymeren mit Maleinsäureanhydrid-Einheiten und Oxazolanen. Die Oxazolane weisen ein Molekulargewicht im Bereich von 87 bis 10.000 auf. Polymere mit einem geringen Anteil an Oxazolidin-Gruppen werden in dieser Druckschrift nicht aufgeführt. Die dargelegten Kompositionen umfassen größere Mengen an organischen Lösungsmitteln.

[0010] Die zuvor dargelegten Beschichtungsmittel zeigen bereits ein gutes Eigenschaftsspektrum. Allerdings besteht das dauerhafte Bedürfnis dieses Eigenschaftsspektrum zu verbessern. Beispielsweise zeigen Beschichtungen, die aus zuvor dargelegten Beschichtungsmitteln erhältlich sind eine relativ hohe Quellung gegenüber organischen Lösungsmitteln oder Wasser. Zwar kann die Aufnahme von Lösungsmitteln oder Wasser durch eine zusätzliche Vernetzung, beispielsweise mit Polyisocyanaten verbessert werden. Allerdings werden

hierdurch andere Eigenschaften der Beschichtungsmittel, insbesondere die Verarbeitbarkeit, die Haltbarkeit und, je nach Art der verwendeten Vernetzungsmitteln, die Umweltverträglichkeit vermindert.

[0011] In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung Beschichtungsmittel mit hervorragenden Eigenschaften bereitzustellen. Zu diesen Eigenschaften gehört insbesondere eine sehr gute Chemikalienresistenz der aus den Beschichtungsmitteln erhältlichen Beschichtungen, wobei die Beschichtungsmittel eine gute Verarbeitbarkeit und Haltbarkeit zeigen sollten. Insbesondere sollten die aus den Beschichtungsmitteln erhältlichen Beschichtungen nach einer sehr kurzen Zeit staubtrocken und klebefrei sein. Weiterhin sollten die Beschichtungsmittel eine, bezogen auf die Staubtrockenzeit, eine lange Topfzeit zeigen, so dass das Beschichtungsmittel nach dem Öffnen des Behälters über eine relativ lange Zeit verarbeitet werden kann.

[0012] Hinsichtlich der hohen Chemikalienresistenz ist auszuführen, dass die aus den Beschichtungsmitteln erhältlichen Beschichtungen eine hohe Stabilität gegenüber vielen unterschiedlichen Lösungsmitteln sowie gegenüber Wasser, Basen und Säuren erzielen sollten. Insbesondere sollte eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Methylisobutylketon (MIBK) gegeben sein.

[0013] Des Weiteren sollte die Härte der Beschichtungen, die aus den Beschichtungsmitteln erhältlich sind, über einen weiten Bereich variiert werden können. Insbesondere sollten aus den Beschichtungsmitteln besonders harte, kratzfeste Beschichtungen erhalten werden können. Weiterhin sollten Beschichtungen, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen erhältlich sind, bezogen auf die Härte, eine relativ geringe Sprödigkeit aufweisen.

[0014] Weiterhin war es mithin eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen, die eine besonders lange Lagerfähigkeit und Haltbarkeit aufweist. Eine weitere Aufgabe ist darin zu sehen Beschichtungszusammensetzungen bereitzustellen, die zu Beschichtungen mit einem hohen Glanz führen. Die aus den Beschichtungszusammensetzungen erhältlichen Beschichtungen sollten eine hohe Witterungsbeständigkeit, insbesondere eine hohe UV-Beständigkeit aufweisen.

[0015] In Relation zur Leistungsfähigkeit sollten die Beschichtungsmittel eine verbesserte Umweltverträglichkeit zeigen. Insbesondere sollten möglichst geringe Mengen an organischen Lösungsmitteln in die Umwelt durch Verdampfung freigesetzt werden. Weiterhin sollten die Beschichtungsmittel einen geringen Restmonomergehalt aufweisen.

[0016] Eine weitere Aufgabe kann darin gesehen werden, Beschichtungsmittel anzugeben, die sehr kostengünstig und großtechnisch erhalten werden können.

[0017] Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein Beschichtungsmittel mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden in Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Hinsichtlich eines Verfahrens zur Herstellung einer Beschichtung und eines beschichteten Gegenstands liefern die Ansprüche 16 und 18 eine Lösung der zugrunde liegenden Aufgaben.

[0018] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Beschichtungsmittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Beschichtungsmittel mindestens ein Aminogruppen-haltiges (Meth)acrylat-Polymer, das 0,1 bis 15 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von Monomeren mit Oxazolidingruppen abgeleitet sind, und 20 bis 99,9 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, und mindestens ein funktionales Polymer mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen aufweist.

[0019] Hierdurch gelingt es überraschend ein Beschichtungsmittel bereitzustellen, mit dem Beschichtungen erhalten werden können, die ein besonders günstiges Eigenschaftsprofil aufweisen. Diese Beschichtungen zeigen insbesondere eine hohe Chemikalienresistenz.

[0020] Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen können des Weiteren unter anderem die folgenden Vorteile erzielt werden:

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zeigen eine hervorragende Verarbeitbarkeit. So werden Filme, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln gebildet werden, nach einer relativ kurzen Zeit staubtrocken und klebefrei. Relativ zur Staubtrockenzeit, weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine

lange Topfzeit auf, so dass die Beschichtungsmittel auch nach dem Öffnen der Vorratsbehälter über lange Zeit gelagert werden können.

[0021] Die aus den Beschichtungsmitteln der vorliegenden Erfindung erhältlichen Beschichtungen zeigen eine hohe Chemikalienresistenz. Hierbei kann eine hohe Stabilität gegenüber Wasser und vielen unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln sowie gegenüber Basen und Säuren erzielt werden. Insbesondere ist vielfach eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Methylisobutylketon (MIBK) gegeben. So zeigen bevorzugte Beschichtungen insbesondere bei Versuchen gemäß dem Möbeltest DIN 68861-1 eine hervorragende Einstufung.

[0022] Ferner kann die Härte der Beschichtungen, die aus den Beschichtungsmitteln erhältlich sind, über einen weiten Bereich variiert werden. Insbesondere können besonders harte, kratzfeste Beschichtungen erhalten werden.

[0023] Weiterhin zeigen Beschichtungen, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhältlich sind, bezogen auf die Härte und die Chemikalienresistenz, eine relativ geringe Sprödigkeit.

[0024] In Relation zur Leistungsfähigkeit zeigen die Beschichtungsmittel eine verbesserte Umweltverträglichkeit. So werden äußerst geringe Mengen an organischen Lösungsmitteln in die Umwelt durch Verdampfung freigesetzt. Besonders bevorzugte Ausgestaltungen zeigen keine Freisetzung von organischen Lösungsmitteln in die Atmosphäre. Weiterhin weisen bevorzugte Beschichtungsmittel einen geringen Restmonomergehalt auf. Hierbei können die Beschichtungsmittel einen hohen Feststoffgehalt umfassen.

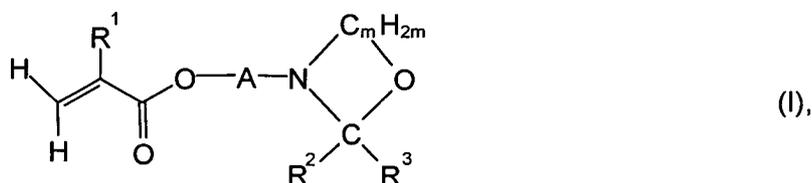
[0025] Darüber hinaus führen erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzungen zu Beschichtungen mit einem hohen Glanz. Die Beschichtungsmittel der vorliegenden Erfindung zeigen eine besonders lange Lagerfähigkeit und Haltbarkeit. Die aus den Beschichtungszusammensetzungen erhältlichen Beschichtungen zeigen eine hohe Witterungsbeständigkeit, insbesondere eine hohe UV-Beständigkeit. Ferner sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel besonders kostengünstig und großtechnisch erhältlich.

[0026] Ein erfindungsgemäßes Beschichtungsmittel umfasst mindestens ein Aminogruppen-haltiges (Meth)acrylat-Polymer, das 0,1 bis 15 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von Monomeren mit Oxazolidingruppen abgeleitet sind, und 20 bis 99,9 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.

[0027] Monomere sind ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die radikalisch polymerisiert werden können. Dementsprechend stellen Monomeren mit Oxazolidingruppen ethylenisch ungesättigte Verbindungen dar, die mindestens eine Oxazolidingruppe aufweisen.

[0028] Unter "Monomeren mit Oxazolidingruppen" werden hier ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit sowohl fünfgliedrigen Oxazolidinringen als auch sechsgliedrigen Tetrahydrooxazinen und auch Verbindungen, die zwei oder mehrere Oxazolidinringe enthalten, verstanden. Verbindungen, die mehr als einen Oxazolidinring enthalten, werden im allgemeinen als polyfunktionelle Oxazolidine bezeichnet.

[0029] Vorzugsweise können insbesondere Monomere mit Oxazolidingruppen gemäß der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden,



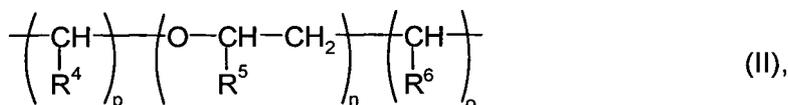
worin R^1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, A eine Verbindungsgruppe, m 2 oder 3, R^2 und R^3 unabhängig Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder R^2 und R^3 gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten fünf oder sechsgliedrigen Kohlenstoffring bilden, darstellen.

[0030] Von besonderem Interesse für die Polymeren der Erfindung sind Monomere der Formel (I), worin der Rest R^1 Methyl ist.

[0031] Vorzugsweise stellt die Gruppe A in Formel (I) eine Gruppe mit 1 bis 200 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 100 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 1 bis 50 Kohlenstoffatomen.

[0032] Besonders bevorzugt stellt A eine Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe dar, wobei die Ethylengruppe besonders bevorzugt ist.

[0033] Zu den bevorzugten Verbindungsgruppen A zählen weiterhin Gruppen der Formel (II)



worin

R⁴, R⁵, R⁶, unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind,

n eine ganze Zahl von 0 bis 100, vorzugsweise 1 bis 50 ist, 0 und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 2 sind.

[0034] Bevorzugte Beispiele für Monomere mit Oxazolidingruppen sind unter anderem (Meth)acrylate mit mindestens einer Oxazolidingruppe. Die Schreibweise (Meth)acrylat steht für Ester der Methacrylsäure und Ester der Acrylsäure sowie Mischungen dieser Ester.

[0035] Hierzu gehören insbesondere Oxazolidinylethyl(meth)acrylate, Oxazolidinylpropyl(meth)acrylate, Oxazolidinylbutyl(meth)acrylate, 3-(β-Methacryloxyethyl)-2,2-pentamethylen-oxazolidin und 3-(β-Methacryloxyethyl)-2-methyl-2-propyl-oxazolidin. Besonders bevorzugt ist hierbei insbesondere 3-(β-Methacryloxyethyl)-oxazolidin, welches die CAS-Nr. 46235-93-2 besitzt.

[0036] Monomere mit Oxazolidingruppen sind beispielsweise aus DE-A 26 10 406, eingereicht am 12.03.1976 beim Deutschen Patentamt mit der Anmeldenummer P 26 10 406.3; EP-A 0 409 459, eingereicht am 09.07.1990 beim Europäischen Patentamt mit der Anmeldenummer EP 90307464.9; EP-A-0 728 822, eingereicht am 28.08.1996 beim Europäischen Patentamt mit der Anmeldenummer EP 96300938.6; US 5,672,379, eingereicht am 26.07.1996 beim Patentamt der Vereinigten Staaten von Amerika (USPTO) mit der Anmeldenummer 687,851; und US 3,037,006, eingereicht am 05.07.1996 beim Patentamt der Vereinigten Staaten von Amerika (USPTO) mit der Anmeldenummer 40,562; bekannt, wobei auf diese Druckschriften zu Zwecken der Offenbarung verwiesen wird und die darin dargelegten Oxazolidingruppen umfassenden Monomere und deren Herstellung in die vorliegende Anmeldung eingefügt werden.

[0037] Die zuvor dargelegten Monomere mit Oxazolidingruppen können beispielsweise durch Umesterung von hydroxygruppenhaltigen Oxazolidinen mit (Meth)acrylaten erhalten werden. Hydroxygruppenhaltige Oxazolidine lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Aminen mit Carbonylverbindungen erhalten. Derartige Reaktionen sind in dem zuvor dargelegten Stand der Technik, insbesondere in DE-A 26 10 406 und US 3,037,006 beschrieben.

[0038] Das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer umfasst 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% an Einheiten, die von Monomeren mit Oxazolidingruppen abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymer.

[0039] Die (Meth)acrylat-Polymere können bevorzugt durch radikalische Polymerisation erhalten werden. Dementsprechend ergibt sich der Gewichtsanteil an den jeweiligen Einheiten, die diese Polymere aufweisen, aus den zur Herstellung der Polymere eingesetzten Gewichtsanteilen an entsprechenden Monomeren, da der Gewichtsanteil von Gruppen, die von Initiatoren oder Molekulargewichtsreglern abgeleitet sind, üblich vernachlässigt werden kann.

[0040] Neben den Einheiten, die von Monomeren mit Oxazolidingruppen abgeleitet sind, umfasst das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer 20 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 98 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 60 bis 96 Gew.-% an Einheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, bezogen auf das Gewicht des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymer.

[0041] Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind Ester der Methacrylsäure oder der Acrylsäure mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, die keine Doppelbindungen oder Heteroatome im Alkylrest aufweisen. Hierbei sind Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest bevorzugt.

[0042] Zu den Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, die keine Doppelbindungen oder Heteroatome im Alkylrest aufweisen, gehören unter anderem (Meth)acrylate mit einem linearen oder verzweigten Alkylrest, wie zum Beispiel Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat und Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat; und Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylate mit mindestens einem Substituenten am Ring, wie tert-Butylcyclohexyl(meth)acrylat und Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat, Norbornyl(meth)acrylat, Methylnorbornyl(meth)acrylat und Dimethylnorbornyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat, 1-Adamantyl(meth)acrylat, 2-Adamantyl(meth)acrylat, Menthyl(meth)acrylat und Isobornyl(meth)acrylat. Die zuvor dargelegten Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

[0043] Neben den zuvor dargelegten Einheiten kann ein Aminogruppen-haltiges (Meth)acrylat-Polymer Einheiten umfassen, die von Comonomeren abgeleitet sind. Hierzu zählen unter anderem (Meth)acrylate mit einer Hydroxygruppe im Alkylrest, insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, vorzugsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Hydroxypropyl(meth)acrylat, beispielsweise 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat und 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, vorzugsweise Hydroxypropylmethacrylat (HPMA), Hydroxybutyl(meth)acrylat, vorzugsweise Hydroxybutylmethacrylat (HBMA), 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiolmono(meth)acrylat, 1,10-Decandiolmono(meth)acrylat und Glycerinmono(meth)acrylat.

[0044] Eine weitere Gruppe bevorzugter Monomere weisen eine Säuregruppe auf. Säuregruppen-haltige Monomere sind Verbindungen, die sich vorzugsweise radikalisch mit den zuvor dargelegten (Meth)acryl-Monomeren copolymerisieren lassen. Hierzu gehören beispielsweise Monomere mit einer Sulfonsäuregruppe, wie zum Beispiel Vinylsulfonsäure; Monomere mit einer Phosphonsäuregruppe, wie zum Beispiel Vinylphosphonsäure und ungesättigte Carbonsäuren, wie zum Beispiel Methacrylsäure, Acrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäure und Acrylsäure. Die Säuregruppen-haltigen Monomere können einzeln oder als Mischung von zwei, drei oder mehr Säuregruppen-haltigen Monomeren eingesetzt werden.

[0045] Von besonderem Interesse sind insbesondere Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymere, die 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% an Einheiten aufweisen, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren abgeleitet sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers.

[0046] Eine weitere Klasse von Comonomeren sind (Meth)acrylate mit mindestens 13 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetraatriacontyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4,5-Tri-t-butyl-3-vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-t-butylcyclohexyl(meth)acrylat; heterocyclische (Meth)acrylate, wie 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat, 2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat, 1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon; Nitrile der (Meth)acrylsäure und andere stickstoffhaltige Methacrylate, wie N-(Methacryloyloxyethyl)diisobutylketimin, N-(Methacryloyloxyethyl)dihexadecylketimin, Methacryloylamidoacetonitril, 2-Methacryloyloxyethylmethylcyanamid, Cyanomethylmethacrylat; Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können; polyalkoxilierte Derivate der (Meth)acrylsäure, insbesondere Polypropylenglycol-mono(meth)acrylat mit 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Propylenoxideinheiten, vorzugsweise Polypropylenglycol-monomethacrylat mit ca. 5 Propylenoxideinheiten (PPM5), Polyethylenglycol-mono(meth)acrylat mit 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Ethylenoxideinheiten, vorzugsweise Polyethylenglycol-monomethacrylat mit ca. 5 Ethylenoxideinheiten (PEM5), Polybutylenglycol-mono(meth)acrylat, Polyethylenglycolpolypropylenglycolmono(meth)acrylat;

(Meth)acrylamide, insbesondere N-Methylol(meth)acrylamid, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, tert.-Butylaminoethylmethacrylat, Methacrylamid und Acrylamid;
und

(Meth)acrylate, die sich von gesättigten Fettsäuren oder Fettsäureamiden ableiten, wie (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-palmitinsäureester, (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-stearinsäureester und (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-laurinester, Pentadecyloxy-2-ethyl-(meth)acrylsäureamid, Heptadecyloxy-2-ethyl-(meth)acrylsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-laurinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-myristinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-palmitinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-stearinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-laurinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-myristinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-palmitinsäureamid und (Meth)acryloyloxy-2-propyl-stearinsäureamid.

[0047] Darüber hinaus können (Meth)acryl-Monomere, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, als Comonomere eingesetzt werden. Diese Monomere sind Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure, deren Alkylrest mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, die nicht Teil eines aromatischen Systems sind, und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweist. Die Schreibweise (Meth)acrylsäure bedeutet Methacrylsäure und Acrylsäure sowie Mischungen derselben. Der Alkyl- bzw. Alkohol- oder Amidrest kann vorzugsweise 10 bis 30 und besonders bevorzugt 12 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei dieser Rest Heteroatome, insbesondere Sauerstoff-, Stickstoff oder Schwefelatome umfassen kann. Der Alkylrest kann eine, zwei, drei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen. Die Polymerisationsbedingungen bei denen ein erfindungsgemäß einzusetzendes Polymer hergestellt wird, werden vorzugsweise so gewählt, dass ein möglichst großer Anteil der Doppelbindungen des Alkylrests bei der Polymerisation erhalten bleibt. Dies kann beispielsweise durch sterische Hinderung der im Alkoholrest enthaltenen Doppelbindungen erfolgen. Weiterhin weist mindestens ein Teil, vorzugsweise sämtliche der Doppelbindungen, die im Alkylrest des (Meth)acryl-Monomeren enthalten sind, eine geringere Reaktivität bei einer radikalischen Polymerisation auf als eine (Meth)acrylgruppe, so dass im Alkylrest vorzugsweise keine weiteren (Meth)acrylgruppen enthalten sind.

[0048] Die Jodzahl der (Meth)acryl-Monomere, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, beträgt vorzugsweise mindestens 50, besonders bevorzugt mindestens 100 und ganz besonders bevorzugt mindestens 125 g Jod/100 g (Meth)acryl-Monomer, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

[0049] Derartige (Meth)acryl-Monomere entsprechen im Allgemeinen der Formel (III)



worin der Rest R¹ Wasserstoff oder Methyl darstellt, X unabhängig Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel NR', worin R' Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, und R⁸ einen linearen oder verzweigten Rest mit 8 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 und besonders bevorzugt 12 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, der mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.

[0050] (Meth)acryl-Monomere, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, können beispielsweise durch Veresterung von (Meth)acrylsäure, Umsetzung von (Meth)acryloylhalogeniden oder von (Meth)acrylsäureanhydrid oder Umesterung von (Meth)acrylaten mit Alkoholen erhalten werden, die mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen. Entsprechend können (Meth)acrylamide durch Umsetzung mit einem Amin erhalten werden. Diese Reaktionen sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. Auflage auf CD-ROM oder F. -B. Chen, G. Bufkin, "Crosslinkable Emulsion Polymers by Autooxidation I", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4571-4582 (1985) dargelegt.

[0051] Zu den hierfür geeigneten Alkoholen gehören unter anderem Octenol, Nonenol, Decenol, Undecenol, Dodecenol, Tridecenol, Tetradecenol, Pentadecenol, Hexadecenol, Heptadecenol, Octadecenol, Nonadecenol, Ikosenol, Docosenol, Octa-dien-ol, Nona-dien-ol, Deca-dien-ol, Undeca-dien-ol, Dodeca-dien-ol, Trideca-dien-ol, Tetradeca-dien-ol, Pentadeca-dien-ol, Hexadeca-dien-ol, Heptadeca-dien-ol, Octadeca-dien-ol, Nonadeca-dien-ol, Ikosa-dien-ol und/oder Docosa-dien-ol. Diese so genannten Fettalkohole sind teilweise kommerziell erhältlich oder können aus Fettsäuren erhalten werden, wobei diese Umsetzung beispielsweise in F. -B. Chen, G. Bufkin, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4571-4582 (1985) dargelegt ist.

[0052] Zu den bevorzugten (Meth)acrylaten, die durch dieses Verfahren erhältlich sind, gehören insbesondere Octa-dien-yl-(meth)acrylat, Octadeca-dien-yl-(meth)acrylat, Octadecan-trien-yl-(meth)acrylat, Hexadecenyl(meth)acrylat, Octadecenyl(meth)acrylat und Hexadeca-dien-yl-(meth)acrylat.

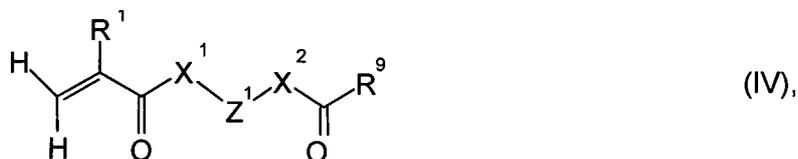
[0053] Darüber hinaus können (Meth)acrylate, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, auch durch Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren mit (Meth)acrylaten, die im Alkylrest, insbesondere Alkoholrest reaktive Gruppen aufweisen, erhalten werden. Zu den reaktiven Gruppen gehören insbesondere Hydroxygruppen sowie Epoxygruppen. Dementsprechend können beispielsweise auch Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat, 1,10-Decandiol(meth)acrylat; oder Epoxygruppen enthaltende (Meth)acrylate, beispielsweise Glycidyl(meth)acrylat als Edukte zur Herstellung der zuvor genannten (Meth)acrylate eingesetzt werden.

[0054] Geeignete Fettsäuren zur Umsetzung mit den zuvor genannten (Meth)acrylaten sind vielfach kommerziell erhältlich und werden aus natürlichen Quellen erhalten. Zu diesen gehören unter anderem Undecylensäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Icosensäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Nervensäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure und/oder Cervonsäure.

[0055] Zu den bevorzugten (Meth)acrylaten, die durch dieses Verfahren erhältlich sind, gehören insbesondere (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolsäureester, (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-linolensäureester und (Meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl-ölsäureester.

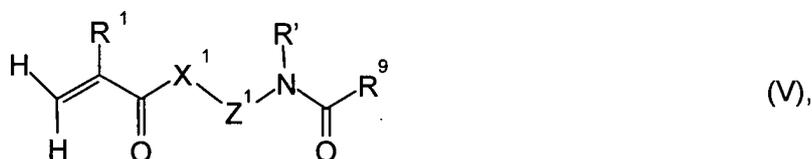
[0056] Die Umsetzung der ungesättigten Fettsäuren mit (Meth)acrylaten, die reaktive Gruppen im Alkylrest, insbesondere Alkoholrest aufweisen, ist an sich bekannt und beispielsweise in DE-A-41 05 134, DE-A-25 13 516, DE-A-26 38 544 und US 5,750,751 dargelegt.

[0057] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform können (Meth)acryl-Monomere der allgemeinen Formel (IV)



worin R¹ Wasserstoff oder eine Methylgruppe, X¹ und X² unabhängig Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel NR', worin R' Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Gruppen X¹ und X² eine Gruppe der Formel NR' bedeutet, worin R' Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, Z¹ eine Verbindungsgruppe, und R⁹ ein ungesättigter Rest mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen ist, eingesetzt werden.

[0058] Überraschende Vorteile lassen sich weiterhin durch die Verwendung von einem (Meth)acryl-Monomer der allgemeinen Formel (V)



worin R¹ Wasserstoff oder eine Methylgruppe, X¹ Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel NR', worin R' Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Z¹ eine Verbindungsgruppe, R Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R⁹ ein ungesättigter Rest mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen ist, erzielen.

[0059] Der Ausdruck „Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen“ steht für eine Gruppe, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Er umfasst aromatische und heteroaromatische Gruppen sowie Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkenyl-, Alkanoyl-, Alkoxy-carbonylgruppen sowie heteroalipatische Gruppen. Dabei können die genannten Gruppen verzweigt oder nicht verzweigt sein. Des Weiteren können diese Gruppen Substituenten, insbesondere Halogenatome oder Hydroxygruppen aufweisen.

[0060] Vorzugsweise stehen die Reste R' für Alkylgruppen. Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl- oder tert.-Butyl-Gruppe.

[0061] Die Gruppe Z^1 in den Formeln (IV) und (V) steht vorzugsweise für eine Verbindungsgruppe, die 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatome umfasst. Hierzu gehören insbesondere lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische Reste, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe, wobei die Ethylengruppe besonders bevorzugt ist.

[0062] Die Gruppe R^9 in Formel (IV) und (V) steht für einen ungesättigten Rest mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen. Diese Gruppen umfassen insbesondere Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkenoxy-, Cycloalkenoxyl-, Alkenoyl- sowie heteroaliphatische Gruppen. Des Weiteren können diese Gruppen Substituenten, insbesondere Halogenatome oder Hydroxygruppen aufweisen. Zu den bevorzugten Gruppen gehören insbesondere Alkenylgruppen, wie zum Beispiel die Nonenyl-, Decenyl-, Undecenyl-, Dodecenyl-, Tridecenyl-, Tetradecenyl-, Pentadecenyl-, Hexadecenyl-, Heptadecenyl-, Octadecenyl-, Nonadecenyl-, Eicosenyl-, Heneicosenyl-, Docosenyl-, Octa-dien-yl-, Nona-dien-yl-, Deca-dien-yl-, Undeca-dien-yl-Dodeca-dien-yl-, Trideca-dien-yl-, Tetradeca-dien-yl-, Pentadeca-dien-yl-, Hexadeca-dien-yl-, Heptadeca-dien-yl-, Octadeca-dien-yl-, Nonadeca-dien-yl-, Eicosa-dien-yl-, Heneicosa-dien-yl-, Docosa-dien-yl-, Tricosa-dien-yl- und/oder Heptadeca-trien-yl-Gruppe.

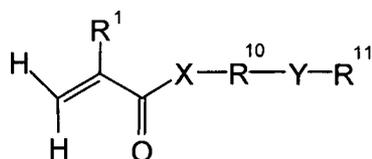
[0063] Zu den bevorzugten (Meth)acryl-Monomeren gemäß Formel (IV) bzw. (V) gehören unter anderem Heptadecenyl-2-ethyl-(meth)acrylsäureamid, Heptadeca-dien-yl-2-ethyl-(meth)acrylsäureamid, Heptadeca-trien-yl-2-ethyl-(meth)acrylsäureamid, Heptadecenyl-2-ethyl-(meth)acrylsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-palmitoleinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-ölsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-icosensäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-cetoleinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-erucasäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-linolsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-ethyl-linolensäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-palmitoleinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-ölsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-icosensäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-cetoleinsäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-erucasäureamid, (Meth)acryloyloxy-2-propyl-linolsäureamid und (Meth)acryloyloxy-2-propyl-linolensäureamid.

[0064] Besonders bevorzugte Monomere gemäß Formel (IV) bzw. (V) sind Methacryloyloxy-2-ethyl-ölsäureamid, Methacryloyloxy-2-ethyl-linolsäureamid und/oder Methacryloyloxy-2-ethyl-linolensäureamid.

[0065] Die (Meth)acryl-Monomere gemäß Formel (IV) bzw. (V) lassen sich insbesondere durch mehrstufige Verfahren erhalten. In einer ersten Stufe können beispielsweise eine oder mehrere ungesättigte Fettsäuren oder Fettsäureester mit einem Amin, beispielsweise Ethylendiamin, Ethanolamin, Propylendiamin oder Propylolamin, zu einem Amid umgesetzt werden. In einer zweiten Stufe wird die Hydroxygruppe oder die Aminogruppe des Amids mit einem (Meth)acrylat, beispielsweise Methyl(meth)acrylat umgesetzt, um die Monomere der Formel (IV) bzw. (V) zu erhalten. Zur Herstellung von Monomeren, bei denen X^1 eine Gruppe der Formel NR' , worin R' Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, und X^2 Sauerstoff darstellt, kann entsprechend zunächst ein Alkyl(meth)acrylat, beispielsweise Methyl(meth)acrylat, mit einem der zuvor genannten Amine zu einem (Meth)acrylamid mit einer Hydroxygruppe im Alkylrest umgesetzt werden, welches anschließend mit einer ungesättigten Fettsäure zu einem (Meth)acryl-Monomer gemäß Formel (IV) bzw. (V) umgesetzt wird. Umesterungen von Alkoholen mit (Meth)acrylaten oder die Herstellung von (Meth)acrylsäureamiden sind unter anderem in CN 1355161, DE 21 29 425 eingereicht am 14.06.71 beim Deutschen Patentamt mit der Anmeldenummer P 21 29 425.7, DE 34 23 443 eingereicht am 26.06.84 beim Deutschen Patentamt mit der Anmeldenummer P 3423443.8 oder EP-A-0 534 666 eingereicht am 16.09.92 beim Europäischen Patentamt mit der Anmeldenummer EP 92308426.3 dargelegt, wobei die in diesen Druckschriften beschriebenen Reaktionsbedingungen sowie die darin dargelegten Katalysatoren usw. zu Zwecken der Offenbarung in diese Anmeldung eingefügt werden. Weiterhin sind diese Umsetzungen in „Synthesis of Acrylic Esters by Transesterification“, J. Haken, 1967 beschrieben.

[0066] Hierbei können erhaltene Zwischenstufen, beispielsweise Carbonsäureamide, die Hydroxygruppen im Alkylrest aufweisen, aufgereinigt werden. Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung können erhaltene Zwischenstufen ohne aufwendige Aufreinigung zu den (Meth)acryl-Monomeren gemäß Formel (IV) bzw. (V) umgesetzt werden.

[0067] Weiterhin gehören zu den (Meth)acryl-Monomeren mit 8 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 und besonders bevorzugt 12 bis 20 Kohlenstoffatomen und mindestens einer Doppelbindung im Alkylrest insbesondere Monomere der allgemeinen Formel (VI)



(VI),

worin R¹ Wasserstoff oder eine Methylgruppe, X Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel NR', worin R' Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, R¹⁰ eine Alkylengruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Y Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe der Formel NR'' bedeutet, worin R'' Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, und R¹¹ ein ungesättigter Rest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und mindestens zwei C-C-Doppelbindungen ist.

[0068] In Formel (VI) bedeutet der Rest R¹⁰ eine Alkylengruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 10, besonders bevorzugt mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Der Rest R¹⁰ stellt gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine Alkylengruppe mit 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 Kohlenstoffatomen dar. Zu den Alkylengruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen gehören insbesondere die Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe, wobei die Ethylengruppe besonders bevorzugt ist.

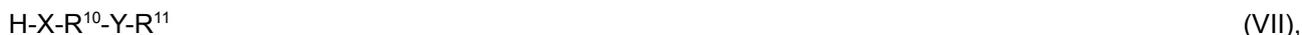
[0069] Der Rest R¹¹ umfasst mindestens zwei C-C-Doppelbindungen, die nicht Teil eines aromatischen Systems sind. Vorzugsweise stellt der Rest R¹¹ eine Gruppe mit genau 8 Kohlenstoffatomen dar, die genau zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweist. Der Rest R¹¹ stellt vorzugsweise einen linearen Kohlenwasserstoffrest dar, der keine Heteroatome aufweist. Gemäß einer besonderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann der Rest R¹¹ in Formel (VI) eine endständige Doppelbindung umfassen. In einer weiteren Abwandlung der vorliegenden Erfindung kann der Rest R'' in Formel (VI) keine endständige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung umfassen. Die im Rest R'' enthaltenen Doppelbindungen können vorzugsweise konjugiert sein. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die im Rest R¹¹ enthaltenen Doppelbindungen nicht konjugiert. Zu den bevorzugten Resten R¹¹, die mindestens zwei Doppelbindungen aufweisen, gehören unter anderem die Octa-2,7-dienylgruppe, Octa-3,7-dienylgruppe, Octa-4,7-dienylgruppe, Octa-5,7-dienylgruppe, Octa-2,4-dienylgruppe, Octa-2,5-dienylgruppe, Octa-2,6-dienylgruppe, Octa-3,5-dienylgruppe, Octa-3,6-dienylgruppe und Octa-4,6-dienylgruppe.

[0070] Zu den (Meth)acryl-Monomeren der allgemeinen Formel (VI) zählen unter anderem 2-[(2-E)Octa-2,7-dienylmethylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(2-Z)Octa-2,7-dienylmethylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(3-E)Octa-3,7-dienylmethylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(4-Z)Octa-4,7-dienylmethylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(Octa-2,6-dienyl)methylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(Octa-2,4-dienyl)methylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(Octa-3,5-dienyl)methylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(2-E)Octa-2,7-dienylmethylamino]ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-[(2-Z)Octa-2,7-dienylmethylamino]ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-[(3-E)Octa-3,7-dienylmethylamino]ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-[(4-Z)Octa-4,7-dienylmethylamino]ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-[(Octa-2,6-dienyl)methylamino]ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-[(Octa-2,4-dienyl)methylamino]ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-[(Octa-3,5-dienyl)methylamino]ethyl-(meth)acrylsäureamid, 2-[(2-E)Octa-2,7-dienyl]ethylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(2-Z)Octa-2,7-dienyl]ethylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(3-E)Octa-3,7-dienyl]ethylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(4-Z)Octa-4,7-dienyl]ethylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(Octa-2,6-dienyl]ethylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(Octa-2,4-dienyl]ethylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(Octa-3,5-dienyl]ethylamino]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(2-E)Octa-2,7-dienyl]methylamino]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(2-Z)Octa-2,7-dienyl]methylamino]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(3-E)Octa-3,7-dienyl]methylamino]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(4-Z)Octa-4,7-dienyl]methylamino]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(Octa-2,6-dienyl]methylamino]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(Octa-2,4-dienyl]methylamino]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(Octa-3,5-dienyl]methylamino]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(2-E)Octa-2,7-dienyloxy]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(2-Z)Octa-2,7-dienyloxy]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(3-E)Octa-3,7-dienyloxy]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(4-Z)Octa-4,7-dienyloxy]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(Octa-2,6-dienyloxy]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(Octa-2,4-dienyloxy]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(Octa-3,5-dienyloxy]ethyl-2-methylprop-2-enoat, 2-[(2-E)Octa-2,7-dienyloxy]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(2-Z)Octa-2,7-dienyloxy]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(3-E)Octa-3,7-dienyloxy]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(4-Z)Octa-4,7-dienyloxy]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(Octa-2,6-dienyloxy]ethyl-prop-2-enoat, 2-[(Octa-2,4-dienyloxy]ethyl-prop-2-enoat und 2-[(Octa-3,5-dienyloxy]ethyl-prop-2-enoat.

[0071] Die zuvor dargelegten (Meth)acryl-Monomere gemäß Formel (IV) lassen sich insbesondere durch Verfahren erhalten, in denen (Meth)acrylsäure oder ein (Meth)acrylat, insbesondere Methyl(meth)acrylat oder

Ethyl(meth)acrylat mit einem Alkohol und/oder einem Amin umgesetzt wird. Diese Reaktionen wurden zuvor dargelegt.

[0072] Das mit der (Meth)acrylsäure oder dem (Meth)acrylat umzusetzende Edukt kann vorteilhaft der Formel (VII) entsprechen,



worin X Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel NR' , worin R' Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, R^{10} eine Alkylengruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Y Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe der Formel NR'' bedeutet, worin R'' Wasserstoff oder ein Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, und R^{11} ein mindestens doppelt ungesättigter Rest mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen ist.

[0073] Hinsichtlich der Bedeutung bevorzugter Reste R' , R'' , R^{10} , Y und R^{11} wird auf die Beschreibung der Formel (VI) verwiesen.

[0074] Zu den bevorzugten Edukten gemäß Formel (VII) gehören (Methyl(octa-2,7-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-2,7-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-2,7-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-2,7-dienyl)amino)ethylamin, (Methyl(octa-3,7-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-3,7-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-3,7-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-3,7-dienyl)amino)ethylamin, (Methyl(octa-4,7-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-4,7-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-4,7-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-4,7-dienyl)amino)ethylamin, (Methyl(octa-5,7-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-5,7-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-5,7-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-5,7-dienyl)amino)ethylamin, (Methyl(octa-2,6-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-2,6-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-2,6-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-2,6-dienyl)amino)ethylamin, (Methyl(octa-2,5-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-2,5-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-2,5-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-2,5-dienyl)amino)ethylamin, (Methyl(octa-2,4-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-2,4-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-2,4-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-2,4-dienyl)amino)ethylamin, (Methyl(octa-3,6-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-3,6-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-3,6-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-3,6-dienyl)amino)ethylamin, (Methyl(octa-3,5-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-3,5-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-3,5-dienyloxyethanol, (Methyl(octa-3,5-dienyl)amino)ethylamin, (Methyl(octa-4,6-dienyl)amino)ethanol, (Ethyl(octa-4,6-dienyl)amino)ethanol, 2-Octa-4,6-dienyloxyethanol und (Methyl(octa-4,6-dienyl)amino)ethylamin. Die Edukte gemäß Formel (VII) können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

[0075] Die Edukte gemäß Formel (VII) lassen sich unter anderem durch bekannte Verfahren der Telomerisierung von 1,3-Butadien erhalten. Hierbei bedeutet der Begriff „Telomerisierung“ die Umsetzung von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen in Gegenwart von Nucleophilen. Die in den Druckschriften WO 2004/002931 eingereicht am 17.06.2003 beim Europäischen Patentamt mit der Anmeldenummer PCT/EP2003/006356, WO 03/031379 eingereicht am 01.10.2002 mit der Anmeldenummer PCT/EP2002/10971 und WO 02/100803 eingereicht am 04.05.2002 mit der Anmeldenummer PCT/EP2002/04909 dargelegten Verfahren, insbesondere die zur Umsetzung eingesetzten Katalysatoren und die Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel Druck und Temperatur, werden zu Zwecken der Offenbarung in die vorliegende Anmeldung eingefügt.

[0076] Bevorzugt kann die Telomerisierung von 1,3-Butadien unter Verwendung von Metallverbindungen, die Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente umfassen, als Katalysator erfolgen, wobei Palladiumverbindungen, insbesondere Palladiumcarbenkomplexe, die in den zuvor dargelegten Druckschriften näher dargelegt sind, besonders bevorzugt eingesetzt werden können.

[0077] Als Nucleophil können insbesondere Dialkohole, wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol; Diamine, wie Ethylendiamin, N-Methylethylendiamin, N,N'-Dimethylethylendiamin oder Hexamethylendiamin; oder Aminoalkohole, wie Aminoethanol, N-Methylaminoethanol, N-Ethylaminoethanol, Aminopropanol, N-Methylaminopropanol oder N-Ethylaminopropanol eingesetzt werden.

[0078] Bei Verwendung von (Meth)acrylsäure als Nucleophil können beispielsweise Octadienyl(meth)acrylate erhalten werden, die insbesondere als (Meth)acryl-Monomere mit 8 bis 40 Kohlenstoffatome geeignet sind.

[0079] Die Temperatur, bei der die Telomerisationsreaktion ausgeführt wird, liegt zwischen 10 und 180°C, bevorzugt zwischen 30 und 120°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 100°C. Der Reaktionsdruck beträgt 1 bis 300 bar, bevorzugt 1 bis 120 bar, besonders bevorzugt 1 bis 64 bar und ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 bar.

[0080] Die Herstellung von Isomeren aus Verbindungen, die eine Octa-2,7-dienyl-Gruppe aufweisen, kann durch Isomerisierung der Doppelbindungen erfolgen, die in den Verbindungen mit einer Octa-2,7-dienyl-Gruppe enthalten sind.

[0081] Die zuvor dargelegten (Meth)acryl-Monomere, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehr Monomeren eingesetzt werden.

[0082] Zu den Comonomeren gehören darüber hinaus Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylversat, Ethylenvinylacetat, Ethylenvinylchlorid; Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Ester der Maleinsäure, beispielsweise Maleinsäuredimethylester, Methylmaleinsäureanhydrid; und Fumarsäurederivate, wie Fumarsäuredimethylester.

[0083] Eine weitere Gruppe von Comonomeren sind Styrolmonomere, wie zum Beispiel Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole.

[0084] Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole; Maleinimid, Methylmaleinimid; Vinyl- und Isoprenylether; und Vinylhalogenide, wie beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid stellen weitere Beispiele für Comonomere dar.

[0085] Weiterhin umfasst ein erfindungsgemäßes Beschichtungsmittel mindestens ein funktionales Polymer mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen.

[0086] Polymere mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen sind polymere Verbindungen, die durch Umsetzung von Monomermischungen erhalten werden, die Monomere mit mindestens einer Carbonsäuregruppe oder Monomere mit mindestens einer Carbonsäureanhydridgruppe enthalten. Der Begriff „funktionales Polymer“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass dieses Polymer, vorzugsweise über die Carbonsäure- oder die Carbonsäureanhydrid-Gruppen mit dem zuvor dargelegten Aminogruppenhaltigen (Meth)acrylat-Polymer reagieren kann, wobei der Begriff „reagieren“ weit zu verstehen ist, so dass eine Reaktion unter Umständen erst bei höheren Temperaturen eintritt.

[0087] Vorzugsweise umfasst das funktionale Polymer 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% an Einheiten, die von Monomeren mit mindestens einer Carbonsäuregruppe oder Monomeren mit mindestens einer Carbonsäureanhydridgruppe abgeleitet sind, und 20 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 98 und besonders bevorzugt 60 bis 97 Gew.-% an Einheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.

[0088] Die funktionalen Polymere können bevorzugt durch radikalische Polymerisation erhalten werden. Dementsprechend ergibt sich der Gewichtsanteil an den jeweiligen Einheiten, die diese Polymere aufweisen, aus den zur Herstellung der Polymere eingesetzten Gewichtsanteilen an entsprechenden Monomeren, da der Gewichtsanteil von Gruppen, die von Initiatoren oder Molekulargewichtsreglern abgeleitet sind, üblich vernachlässigt werden kann.

[0089] Zu den Carbonsäure-Monomeren zählen unter anderem Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Monoester der Fumarsäure, Maleinsäure und Monoester der Maleinsäure, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure besonders bevorzugt sind.

[0090] Beispiele für Monomere mit mindestens einer Carbonsäureanhydridgruppe sind Maleinsäureanhydrid, Derivate des Maleinsäureanhydrids, wie zum Beispiel Methylmaleinsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid oder Phenylmaleinsäureanhydrid, und Itaconsäureanhydrid. Hierbei ist Maleinsäureanhydrid besonders bevorzugt.

[0091] Hierbei können auch Monomermischungen eingesetzt werden, die Monomere mit mindestens einer Carbonsäuregruppe und Monomere mit mindestens einer Carbonsäureanhydridgruppe enthalten. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung sind insbesondere funktionale Polymere bevorzugt, die einen höheren Anteil an Einheiten umfasst, die von Monomeren mit mindestens einer Carbonsäuregruppe abgeleitet sind, als Einheiten, die von Monomeren mit mindestens einer Carbonsäureanhydridgruppe abgeleitet sind. Vorzugsweise ist das Molverhältnis von Carbonsäuregruppen zu Carbonsäureanhydridgruppen in dem funktionalen Polymer größer als 1,5, besonders bevorzugt größer als 2 und ganz besonders bevorzugt größer als 5.

[0092] Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen wurden zuvor dargelegt, so dass hierauf verwiesen wird.

[0093] Neben den zuvor dargelegten Monomeren kann ein funktionales Polymer mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen Einheiten umfassen, die von Comonomeren abgeleitet sind. Hierzu zählen insbesondere die zuvor dargelegten Monomere mit Oxazolidingruppen, wobei das funktionale Polymer 0,1 bis 15 Gew.-% an Einheiten umfassen kann, die von diesen Monomeren abgeleitet sind. Diese Monomere wurden zuvor dargelegt.

[0094] Von Interesse sind insbesondere Beschichtungsmittel bei denen das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer einen höheren Anteil an Einheiten, die von Monomeren mit Oxazolidingruppen abgeleitet sind, aufweist als das funktionale Polymer. Vorzugsweise weist das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer mindestens 5% mehr, besonders bevorzugt mindestens 10% mehr an Einheiten auf, die von Monomeren mit Oxazolidingruppen abgeleitet sind, als das funktionale Polymer, bezogen auf den Gewichtsanteil an diesen Einheiten in dem jeweiligen Polymer.

[0095] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung können vorzugsweise Beschichtungsmittel eingesetzt werden, die sich dadurch auszeichnen, dass das funktionale Polymer einen höheren Anteil an Carbonsäuregruppen oder Carbonsäureanhydridgruppen aufweist als das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer. Vorzugsweise weist das funktionale Polymer mindestens 5% mehr, besonders bevorzugt mindestens 10% mehr an Einheiten auf, die von Monomeren mit mindestens einer Carbonsäuregruppe oder mindestens einer Carbonsäureanhydridgruppe abgeleitet sind, als das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer, bezogen auf den Gewichtsanteil an diesen Einheiten in dem jeweiligen Polymer.

[0096] Weitere Comonomere, insbesondere (Meth)acryl-Monomeren, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, Säuregruppen-haltige Monomere, (Meth)acrylate mit mindestens 13 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten und keine Heteroatome im Alkylrest aufweisen; heterocyclische (Meth)acrylate; Nitrile der (Meth)acrylsäure und andere stickstoffhaltige Methacrylate; Aryl(meth)acrylate; (Meth)acrylate mit einer Hydroxygruppe im Alkylrest; polyalkoxylierte Derivate der (Meth)acrylsäure; Glycerincarbonatmethacrylat; 2-Carbamoyloxyethylmethacrylat; (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Fettsäuren oder Fettsäureamiden ableiten; Vinylester; Styrolmonomere; heterocyclische Vinylverbindungen; Maleinimid, Methylmaleinimid; Vinyl- und Isoprenylether; und Vinylhalogenide wurden zuvor dargelegt, so dass hierauf Bezug genommen wird.

[0097] Mit besonderem Vorteil können das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer und/oder das funktionale Polymer Einheiten umfassen, die von Methylmethacrylat und/oder Butyl(meth)acrylat abgeleitet sind.

[0098] Ein erfindungsgemäß einzusetzendes Aminogruppen-haltiges (Meth)acrylat-Polymer und/oder ein funktionales Polymer kann vorzugsweise 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% an Einheiten umfassen, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, bezogen auf das Gewicht des jeweiligen Polymers.

[0099] Gemäß einer besonderen Abwandlung der vorliegenden Erfindung kann das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer und/oder das funktionale Polymer 0 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% an Einheiten aufweisen, die von Styrolmonomeren, insbesondere von Styrol, substituierten Styrolen mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, substituierte Styrolen mit einem Alkylsubstituenten am Ring und/oder halogenierten Styrolen abgeleitet sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des (Meth)acryl-Polymers bzw. des funktionalen Polymers.

[0100] Darüber hinaus sind zur Herstellung des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymers bzw. des

funktionalen Polymers Monomermischungen bevorzugt, die einen sehr geringen Anteil an (Meth)acrylaten aufweisen, die zwei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen, die eine mit einer (Meth)acryl-Gruppe identische Reaktivität aufweisen. Gemäß einer besonderen Abwandlung der vorliegenden Erfindung ist der Anteil an Verbindungen mit zwei oder mehr (Meth)acryl-Gruppen vorzugsweise auf höchstens 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 2 Gew.-%, insbesondere bevorzugt höchstens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt höchstens 0,1 Gew.-% begrenzt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

[0101] Das Molekulargewicht der Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymere und der funktionalen Polymere kann in einem weiten Bereich liegen. Im Allgemeinen beträgt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts üblich mindestens 1000 g/mol, vorzugsweise mindestens 2000 g/mol und ganz besonders bevorzugt mindestens 5000 g/mol. Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung können beispielsweise Polymere eingesetzt werden, die ein relativ hohes Molekulargewicht aufweisen. Diese Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymere oder funktionalen Polymere können insbesondere durch Emulsionspolymerisation erhalten werden, wobei das Gewichtsmittel des Molekulargewichts dieser Polymere beispielsweise im Bereich von 100000 bis 10000000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 200000 bis 500000 g/mol liegen kann.

[0102] Emulsionspolymere zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Umweltverträglichkeit aus, da diese vielfach keine organischen Lösungsmittel benötigen und einen besonders geringen Restmonomergehalt aufweisen können.

[0103] Gemäß einem weiteren Aspekt können auch erfindungsgemäß einzusetzende Polymere mit einem geringen Molekulargewicht verwendet werden. Diese Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymere oder funktionalen Polymere können beispielsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 1000 bis 150000 g/mol, insbesondere 4000 bis 100000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 5000 bis 50000 g/mol aufweisen. Polymere mit einem geringen Molekulargewicht werden vielfach in Beschichtungszusammensetzungen mit organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Beschichtungszusammensetzungen, die organische Lösungsmittel aufweisen, zeigen eine gute Verarbeitbarkeit über einen großen Temperatur- und Feuchtigkeitsbereich.

[0104] Verbesserungen, die für den Fachmann nicht vorhersehbar waren, lassen sich insbesondere durch ein sehr ähnliches Molekulargewicht der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere erzielen. Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform kann das Verhältnis des Gewichtsmittels des Molekulargewichts des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymers zum Gewichtsmittel des Molekulargewichts des funktionalen Polymers im Bereich von 5:1 bis 1:5, besonders bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegen.

[0105] Ferner sind insbesondere Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymere bzw. funktionale Polymere von Interesse, die einen Polydispersitätsindex M_w/M_n im Bereich von 1 bis 5, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 3 aufweisen. Das Molekulargewicht kann mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen PMMA-Standard bestimmt werden.

[0106] Die Glasübergangstemperatur der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymeren, nämlich der Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymere und der funktionalen Polymere, liegt vorzugsweise im Bereich von -60°C bis 100°C , insbesondere -30°C bis 70°C besonders bevorzugt im Bereich von -20 bis 40°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 25°C . Die Glasübergangstemperatur kann über die Art und den Anteil der zur Herstellung des Polymeren verwendeten Monomere beeinflusst werden. Die Glasübergangstemperatur T_g des Polymerisats kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC), insbesondere gemäß DIN EN ISO 11357 ermittelt werden. Vorzugsweise kann die Glasübergangstemperatur als Mittelpunkt der Glasstufe der zweiten Aufheizkurve mit einer Aufheizrate von 10°C pro Minute bestimmt werden. Weiterhin kann die Glasübergangstemperatur T_g auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, Seite 123(1956) gilt:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g_1}} + \frac{x_2}{T_{g_2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{g_n}}$$

wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht und T_{g_n} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n bezeichnet. Weitere hilfreiche Hinweise kann der Fachmann dem Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) entnehmen, welche T_g -Werte für die geläufigsten Homopolymerisate angibt. Gemäß diesem Handbuch weist beispielsweise Poly(methylmethacrylat) eine Glasübergangstemperatur von 378 K, Poly(butylmethacrylat) von 297 K, Poly(isobornylmethacrylat) von 383 K, Poly(isobornylacrylat) von 367 K und Poly(cyclohexylmethacrylat) von 356 K auf. Hierbei

kann das Polymere ein oder mehrere unterschiedliche Glasübergangstemperaturen aufweisen. Diese Angaben gelten daher für mindestens ein Segment, das den zuvor dargelegten Merkmalen des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymers oder des funktionalen Polymers entspricht.

[0107] Überraschende Vorteile können unter anderem dadurch erzielt werden, dass die Differenz zwischen der Glasübergangstemperatur des Aminogruppenhaltigen (Meth)acrylat-Polymers und der Glasübergangstemperatur des funktionalen Polymers höchstens $\pm 20^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt höchstens $\pm 10^{\circ}\text{C}$ und ganz besonders bevorzugt höchstens $\pm 5^{\circ}\text{C}$ beträgt.

[0108] Die Architektur der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere ist für viele Anwendungen und Eigenschaften nicht kritisch. Dementsprechend können die Polymere, insbesondere die Emulsionspolymere statistische Copolymere, Gradienten-Copolymere, Blockcopolymere und/oder Pfropfcopolymere darstellen. Blockcopolymere bzw. Gradienten-Copolymere kann man beispielsweise dadurch erhalten, dass man die Monomerenzusammensetzung während des Kettenwachstums diskontinuierlich verändert. Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das Emulsionspolymer, insbesondere das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer und/oder das funktionale Polymer ein statistisches Copolymer, bei welchem die Monomerenzusammensetzung über die Polymerisation im Wesentlichen konstant ist. Da die Monomere jedoch unterschiedliche Copolymerisationsparameter aufweisen können, kann die genaue Zusammensetzung über die Polymerkette des Polymers schwanken.

[0109] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere können homogene Polymere darstellen, welches beispielsweise in einer wässrigen Dispersion Teilchen mit einer gleich bleibenden Zusammensetzung bilden. In diesem Fall kann das Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymer und das funktionale Polymer, welche bevorzugt ein Emulsionspolymer darstellen, aus einem oder mehrere Segmenten bestehen, die jeweils durch Polymerisation einer Monomermischung erhältlich sind.

[0110] Gemäß einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere ein Kern-Schale-Polymer darstellen, welches eine, zwei, drei oder mehr Schalen aufweisen kann. Die Schale kann über kovalente Bindungen mit dem Kern oder den inneren Schalen verbunden sein. Weiterhin kann die Schale auch auf den Kern oder eine innere Schale polymerisiert werden.

[0111] Die Iodzahl erfindungsgemäß einzusetzender Polymere kann vorzugsweise im Bereich von 0 bis 300 g Iod pro 100 g Polymer, bevorzugt im Bereich von 2 bis 250 g Iod pro 100 g Polymer, besonders bevorzugt 5 bis 100 g Iod pro 100 g Polymer und ganz besonders bevorzugt 10 bis 50 g Iod pro 100 g Polymer liegen, gemessen gemäß DIN 53241-1.

[0112] Zweckmäßig kann das Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymer eine Säurezahl im Bereich von 0 bis 40 mg KOH/g, bevorzugt 0,1 bis 20 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 10 mg KOH/g aufweisen. Die Säurezahl kann gemäß DIN EN ISO 2114 auch anhand einer Dispersion bestimmt werden. Die Säurezahl des funktionalen Polymers liegt vorzugsweise oberhalb der des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymers, wobei Werte im Bereich von vorzugsweise 0,1 bis 40 mg KOH/g, bevorzugt 1 bis 20 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 10 mg KOH/g sind.

[0113] Vorzugsweise werden Beschichtungsmittel eingesetzt, bei denen das funktionale Polymer vom Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymer unterschieden werden kann. Gemäß dieser Ausgestaltung sind Beschichtungsmittel bevorzugt bei denen die Differenz von der Säurezahl des funktionalen Polymers und der Säurezahl des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymers mindestens 0,1 mg KOH/g und besonders bevorzugt mindestens 1 mg KOH/g beträgt.

[0114] Die Hydroxyzahl der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymeren kann vorzugsweise im Bereich von 0 bis 150 mg KOH/g, besonders bevorzugt 20 bis 120 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 100 mg KOH/g liegen. Die Hydroxyzahl kann gemäß DIN EN ISO 4629 bestimmt werden.

[0115] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere können insbesondere durch Lösungspolymerisationen, Substanzpolymerisationen oder Emulsionspolymerisationen erhalten werden, wobei überraschende Vorteile durch eine radikalische Emulsionspolymerisation erzielt werden können. Diese sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition dargelegt.

[0116] Neben Verfahren der klassischen radikalische Polymerisation können auch verwandte Verfahren der kontrollierten radikalischen Polymerisation, wie beispielsweise ATRP (=Atom Transfer Radical Polymerisati-

on), NMP (Nitroxide-mediated Polymerisation) oder RAFT (=Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) zur Herstellung der Polymere eingesetzt werden.

[0117] Verfahren der Emulsionspolymerisation sind unter anderem in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition dargelegt. Im Allgemeinen wird hierfür eine wässrige Phase hergestellt, die neben Wasser übliche Additive, insbesondere Emulgatoren und Schutzkolloide zur Stabilisierung der Emulsion umfassen kann.

[0118] Zu dieser wässrigen Phase werden anschließend Monomere hinzugegeben und in der wässrigen Phase polymerisiert. Bei Herstellung homogener Polymerteilchen kann hierbei eine Monomermischung über ein Zeitintervall kontinuierlich oder chargenweise zugegeben werden.

[0119] Die Emulsionspolymerisation kann beispielsweise als Mini- oder als Mikroemulsion ausgeführt werden, die näher in Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, A. M. van Herk (editor), Blackwell Publishing, Oxford 2005 und J. O'Donnell, E. W. Kaler, Macromolecular Rapid Communications 2007, 28(14), 1445–1454 dargestellt werden. Eine Miniemulsion ist üblich durch die Verwendung von Costabilisatoren oder Quelimitteln gekennzeichnet, wobei vielfach langkettige Alkane oder Alkanole eingesetzt werden. Die Tröpfchengröße bei Miniemulsionen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 20 µm. Die Tröpfchengröße bei Mikroemulsionen liegt bevorzugt im Bereich unterhalb von 1 µm, wobei hierdurch Partikel unterhalb einer Größe von 50 nm erhalten werden können. Bei Mikroemulsionen werden vielfach zusätzliche Tenside, beispielsweise Hexanol oder ähnliche Verbindungen verwendet.

[0120] Das Dispergieren der monomerhaltigen Phase in der wässrigen Phase kann mit bekannten Mitteln erfolgen. Hierzu gehören insbesondere mechanische Verfahren sowie die Anwendung von Ultraschall.

[0121] Neben homogenen Emulsionspolymeren können auch Kern-Schale-Polymere hergestellt werden. Hierzu kann die Zusammensetzung der Monomermischung schrittweise geändert werden, wobei vor Änderung der Zusammensetzung die Polymerisation vorzugsweise bis zu einem Umsatz von mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomermischung, polymerisiert wird. Kern-Schale-Polymer steht hier für ein Polymerisat, das durch eine zwei- oder mehrstufige Emulsionspolymerisation hergestellt wurde, ohne dass der Kern-Schale-Aufbau beispielsweise elektronenmikroskopisch gezeigt wurde. Die Verfolgung des Reaktionsfortschrittes der Polymerisation in jeden Schritt kann auf bekannte Weise, beispielsweise gravimetrisch oder mittels Gaschromatographie erfolgen.

[0122] Die Monomerzusammensetzung zur Herstellung des Kerns umfasst vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-% (Meth)acrylate, wobei besonders bevorzugt eine Mischung von Acrylaten und Methacrylaten eingesetzt wird. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann das Gewichtsverhältnis von Acrylaten zu Methacrylaten im Kern größer oder gleich 1, besonders bevorzugt größer oder gleich 2 betragen. Nach der Herstellung des Kerns kann auf diesen vorzugsweise eine Monomermischung aufgepfropft oder auf den Kern polymerisiert werden, die 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Monomer mit Oxazolidingruppen umfasst.

[0123] Die Emulsionspolymerisation wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 120°C, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 100°C durchgeführt. Dabei haben sich Polymerisationstemperaturen im Bereich von größer 60 bis kleiner 90°C, zweckmäßigerweise im Bereich von größer 70 bis kleiner 85°C, vorzugsweise im Bereich von größer 75 bis kleiner 85°C, als ganz besonders günstig erwiesen.

[0124] Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen Initiatoren. Geeignete organische Initiatoren sind beispielsweise Hydroperoxide, wie tert.-Butyl-Hydroperoxid oder Cumolhydroperoxid. Geeignete anorganische Initiatoren sind Wasserstoffperoxid sowie die Alkalimetall- und die Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, insbesondere Ammonium, Natrium- und Kaliumperoxodisulfat. Geeignete Redox-Initiatorsysteme sind beispielsweise Kombinationen von tertiären Aminen mit Peroxiden oder Natriumdisulfid und Alkalimetall- und die Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, insbesondere Natrium- und Kaliumperoxodisulfat. Weitere Details können der Fachliteratur, insbesondere H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 386ff, J. Wiley, New York, 1978 entnommen werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz von organischen und/oder anorganischen Initiatoren besonders bevorzugt.

[0125] Die genannten Initiatoren können sowohl einzeln als auch in Mischung verwendet werden. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere der jeweiligen Stufe, eingesetzt. Man kann auch bevorzugt die Polymerisation mit einem Gemisch verschiedener Polymerisationsinitiatoren unterschiedlicher Halbwertszeit durchführen, um den Radikalstrom im Verlauf der Polymerisation sowie bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen konstant zu halten.

[0126] Die Stabilisierung des Ansatzes erfolgt vorzugsweise mittels Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden. Bevorzugt wird die Emulsion durch Emulgatoren stabilisiert, um eine niedrige Dispersionsviskosität zu erhalten. Die Gesamtmenge an Emulgator beträgt vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann ein Teil der Emulgatoren während der Polymerisation zugegeben werden.

[0127] Besonders geeignete Emulgatoren sind anionische oder nichtionische Emulgatoren oder deren Mischungen, insbesondere

- Alkylsulfate, vorzugsweise solche mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten;
- Sulfonate, vorzugsweise Alkylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; gegebenenfalls können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert sein;
- Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, vorzugsweise Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten;
- Alkylpolyglykoether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;
- Alkylarylpolyglykoether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;
- Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, vorzugsweise Blockcopolymere, günstigerweise mit 8 bis 40 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten.

[0128] Zu den besonders bevorzugten anionische Emulgatoren zählen insbesondere Fettalkoholethersulfate, Diisooctylsulfosuccinat, Laurylsulfat, C15-Paraffinsulfonat, wobei diese Verbindungen im Allgemeinen als Alkalimetallsalz, insbesondere als Natriumsalz eingesetzt werden können. Diese Verbindungen können insbesondere unter den Handelsbezeichnungen Disponil® FES 32, Aerosol® OT 75, Texapon® K1296 und Statexan® K1 von den Firmen Cognis GmbH, Cytec Industries, Inc. und Bayer AG kommerziell erhalten werden.

[0129] Zweckmäßige nichtionische Emulgatoren sind unter anderem tert-Octylphenolethoxylat mit 30 Ethylenoxideinheiten und Fettalkoholpolyethylenglykoether, die bevorzugt 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten aufweisen. Diese Emulgatoren sind unter den Handelsbezeichnungen Triton® X 305 (Fluka), Tergitol® 15-S-7 (Sigma-Aldrich Co.), Marlipal® 1618/25 (Sasol Germany) und Marlipal® O 13/400 (Sasol Germany) kommerziell erhältlich.

[0130] Bevorzugt können Gemische aus anionischem Emulgator und nichtionischen Emulgator eingesetzt werden. Zweckmäßig kann das Gewichtsverhältnis von anionischem Emulgator zu nichtionischem Emulgator im Bereich von 20:1 bis 1:20, bevorzugt 2:1 bis 1:10 und besonders bevorzugt 1:1 bis 1:5 liegen. Dabei haben sich Gemische, die ein Sulfat, insbesondere ein Fettalkoholethersulfat, ein Laurylsulfat, oder ein Sulfonat, insbesondere ein Diisooctylsulfosuccinat oder ein Paraffinsulfonat als anionischen Emulgator und ein Alkylphenolethoxylat oder ein Fettalkoholpolyethylenglykoether, die jeweils bevorzugt 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten aufweisen, als nichtionischem Emulgator ganz besonders bewährt.

[0131] Gegebenenfalls können die Emulgatoren auch in Mischung mit Schutzkolloiden eingesetzt werden. Geeignete Schutzkolloide umfassen u. a. teilverseifte Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Stärken, Proteine, Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrol-Maleinsäure- und Vinyethermaleinsäure-Copolymere. Falls Schutzkolloide eingesetzt werden, erfolgt dies vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere. Die Schutzkolloide können vor dem Start der Polymerisation vorgelegt oder zudosiert werden. Der Initiator kann vorgelegt oder zudosiert werden. Weiterhin ist es auch möglich, einen Teil des Initiators vorzulegen und den Rest zuzudosieren.

[0132] Bevorzugt wird die Polymerisation durch Erhitzen des Ansatzes auf die Polymerisationstemperatur und Vorlage und/oder Zudosierung des Initiators, vorzugsweise in wässriger Lösung, gestartet. Dabei kann ein Teil der Monomeren im Reaktor vorgelegt und der Rest über einen bestimmten Zeitraum zudosiert werden. In der Regel ist es vorteilhaft, den im Reaktor vorgelegten Teil der Monomeren zu polymerisieren und erst dann mit dem Zulauf zu beginnen. Alternativ zur Vorlage einer definierten Monomermenge kann der Zulauf für einige Minuten unterbrochen werden, nachdem z. B. 1–5% der Monomeren zudosiert sind. Die Dosierungen von Emulgator und Monomeren können separat durchgeführt werden oder vorzugsweise als Gemisch, insbesondere als Emulsion in Wasser.

[0133] Die Emulsionpolymerisation kann in einem breiten pH-Bereich durchgeführt werden. Vorzugsweise liegt er zwischen 2 und 9. In einer besonderen Ausführungsform wird die Polymerisation bei pH-Werten zwischen 4 und 8, insbesondere zwischen 6 und 8 durchgeführt. Ebenso kann die Dispersion nach der Polymerisation auf einen für die Anwendung bevorzugten pH-Bereich eingestellt werden. Für pigmentierte Beschichtungssysteme liegt der Bereich im Allgemeinen bei 8–9 oder darüber.

[0134] Das Molekulargewicht der Polymeren ist in weiten Grenzen zunächst unkritisch.

[0135] Sind besonders harte und lösungsmittelbeständige Beschichtungsmittel mit guten mechanischen Eigenschaften gewünscht, so kann ein möglichst hohes Molekulargewicht hilfreich sein. Bevorzugte Emulsionspolymere mit einem hohen Anteil an Polymeren, die in THF unlöslich sind, können auf die zuvor dargelegte Weise erhalten werden. Die Reaktionsparameter, um ein hohes Molekulargewicht zu erhalten, sind bekannt. So kann hierbei insbesondere auf die Verwendung von Molekulargewichtsreglern verzichtet werden.

[0136] Beschichtungsmittel, die sich besonders gut und einfach verarbeiten lassen, können auch Polymere mit einem geringeren Molekulargewicht aufweisen, wobei die Lösungsmittelbeständigkeit und die Härte dieser Beschichtungen ein relativ hohes Niveau erreicht. Vorzugsweise können diese Polymere mit einer besonders guten Verarbeitbarkeit ein Molekulargewicht unter 1 000 000 g/mol, bevorzugt unter 500 000 g/mol und besonders bevorzugt unter 250 000 g/mol aufweisen. Das Molekulargewicht kann mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen einen PMMA-Standard bestimmt werden.

[0137] Polymere, insbesondere Emulsionspolymere, mit einem geringen Molekulargewicht können durch die Zugabe von Molekulargewichtsreglern in die Reaktionsmischung vor oder während der Polymerisation erhalten werden. Hierzu können schwefelfreie Molekulargewichtsregler und/oder schwefelhaltige Molekulargewichtsregler eingesetzt werden.

[0138] Zu den schwefelfreien Molekulargewichtsreglern gehören beispielsweise, ohne dass hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll, dimeres α -Methylstyrol (2,4-Diphenyl-4-methyl-1-penten), Enoether aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Aldehyde, Terpene, β -Terpinen, Terpinolen, 1,4-Cyclohexadien, 1,4-Dihydronaphthalin, 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin, 2,5-Dihydrofuran, 2,5-Dimethylfuran und/oder 3,6-Dihydro-2H-pyran, bevorzugt ist dimeres α -Methylstyrol.

[0139] Als schwefelhaltige Molekulargewichtsregler können vorzugsweise Mercaptoverbindungen, Dialkylsulfide, Dialkyldisulfide und/oder Diarylsulfide eingesetzt werden. Folgende Polymerisationsregler werden beispielhaft genannt: Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsulfid, Diphenylsulfid, Thiodiglykol, Ethylthioethanol, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyl-disulfid, Di-n-hexyldisulfid, Diacetyldisulfid, Diethanolsulfid, Di-t-butyltrisulfid und Dimethylsulfoxid. Bevorzugt als Molekulargewichtsregler eingesetzte Verbindungen sind Mercaptoverbindungen, Dialkylsulfide, Dialkyldisulfide und/oder Diarylsulfide. Beispiele für diese Verbindungen sind Ethylthioglykolat, 2-Ethylhexylthioglykolat, Cystein, 2-Mercaptoethanol, 1,3-Mercaptopropanol, 3-Mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Thioglycerin, Thioessigsäure, Thioharnstoff und Alkylmercaptane wie n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan oder n-Dodecylmercaptan. Besonders bevorzugt eingesetzte Polymerisationsregler sind Mercaptoalkohole und Mercapto-carbonsäuren.

[0140] Die Molekulargewichtsregler werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 10, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, verwendet. Bei der Polymerisation können selbstverständlich auch Mischungen von Polymerisationsreglern angewendet werden.

[0141] Darüber hinaus können Polymerisationen unter Verwendung von Molekulargewichtsreglern zur Verringerung der Mindest-Filmbildungs-Temperatur (MFT) der hierdurch erhältlichen Polymere eingesetzt werden. Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform kann der Anteil an Molekulargewichtsreglern so bemessen wer-

den, dass die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere bzw. die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine Mindest-Filmbildungs-Temperatur (MFT) von höchstens 60°C, besonders bevorzugt höchstens 50°C und ganz besonders bevorzugt höchstens 40°C aufweisen, die gemäß DIN ISO 2115 gemessen werden kann. Je höher der Anteil an Molekulargewichtsregler, desto geringer die Mindest-Filmbildungs-Temperatur.

[0142] Die Einstellung der Teilchenradien kann unter anderem über den Anteil an Emulgatoren beeinflusst werden. Je höher dieser Anteil ist, insbesondere zu Beginn der Polymerisation, desto kleinere Partikel werden erhalten.

[0143] Vorzugsweise ist das Emulsionspolymer, insbesondere das Aminogruppenhaltige (Meth)acrylat-Polymer oder das funktionale Polymer unvernetzt oder so gering vernetzt, dass der in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C lösliche Anteil über 60 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Emulsionspolymeren liegt. In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform kann das Emulsionspolymer einen Anteil von 2 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% aufweisen, bezogen auf das Gewicht des Emulsionspolymeren, der in THF bei 20°C löslich ist.

[0144] Zur Bestimmung des löslichen Anteils wird eine getrocknete Probe des Polymerisats in einer 200fachen Menge an Lösungsmittel, bezogen auf das Gewicht der Probe, bei 20°C für 4 h gelagert. Hierbei wird die Trocknung so vorgenommen, dass möglichst keine Selbstvernetzung eintritt. Dies kann beispielsweise durch eine Gefriertrocknung erfolgen. Anschließend wird die Lösung von dem unlöslichen Anteil, beispielsweise durch Filtration getrennt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das Gewicht des Rückstands bestimmt. Beispielsweise kann eine 0,5 g Probe eines unter Vakuum getrockneten Emulsionspolymeren in 150 ml THF 4 Stunden gelagert werden.

[0145] Von besonderem Interesse sind hierbei Beschichtungsmittel mit Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymeren und funktionalen Polymeren, die ein sehr ähnliches Löslichkeitsverhalten in THF aufweisen. So beträgt die Differenz zwischen der Löslichkeit des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymers und der Löslichkeit des funktionalen Polymers in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C in bevorzugten Beschichtungsmitteln vorzugsweise höchstens $\pm 20\%$, besonders bevorzugt höchstens $\pm 10\%$ und ganz besonders bevorzugt höchstens $\pm 5\%$.

[0146] Der Teilchenradius der Emulsionspolymere, nämlich der Aminogruppenhaltigen (Meth)acrylat-Polymere und der funktionalen Polymere, kann in einem weiten Bereich liegen. So können insbesondere Emulsionspolymere mit einem Teilchenradius im Bereich von 10 bis 500 nm, bevorzugt 10 bis 100 nm, besonders bevorzugt 20 bis 60 nm eingesetzt werden. Insbesondere Teilchenradien unter 50 nm können vorteilhaft für die Filmbildung und die Beschichtungseigenschaften sein. Der Radius der Teilchen kann durch PCS (Photon Correlation Spectroscopy) bestimmt werden, wobei sich die angegebenen Daten auf den r_{50} -Wert beziehen (50% der Teilchen sind kleiner, 50% sind größer). Hierzu kann beispielsweise ein Beckman Coulter N5 Submicron Particle Size Analyzer eingesetzt werden.

[0147] Überraschende Vorteile zeigen insbesondere Beschichtungsmittel mit Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymeren und funktionalen Polymeren, die einen sehr ähnlichen Teilchenradius aufweisen. So beträgt die Differenz zwischen des Teilchenradius des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymers und des Teilchenradius des funktionalen Polymers in bevorzugten Beschichtungsmitteln vorzugsweise höchstens ± 30 nm, besonders bevorzugt höchstens ± 20 nm und ganz besonders bevorzugt höchstens ± 10 nm.

[0148] Von besonderem Interesse sind insbesondere Beschichtungsmittel, die vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-% erfindungsgemäß einzusetzender Polymere enthalten.

[0149] Von besonderem Interesse sind mithin Beschichtungsmittel bei denen das Gewichtsverhältnis von Aminogruppen-haltigem (Meth)acrylat-Polymer zu funktionalem Polymer im Bereich von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt.

[0150] Überraschend zeigen die vorliegenden Beschichtungsmittel die Neigung einer Selbstvernetzung. Der Begriff „Selbstvernetzung“ bezeichnet in diesem Zusammenhang eine mögliche Umsetzung der Oxazolidin-gruppen oder der aus denselben abgeleiteten Aminogruppen mit den Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen des funktionalen Polymers. Eine Selbstvernetzung kann insbesondere durch Temperung der Filme bei Temperaturen über 60°C, besonders bevorzugt über 100°C beschleunigt werden.

[0151] Die Zeit, über die die Filme bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur vernetzt werden, ist bei-

spielsweise von dem pH-Wert des Films und von der Art und Menge der Oxazolidinringgruppen-tragenden bzw. der Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen-umfassenden Wiederholungseinheiten und von der gewünschten mechanischen Festigkeit der Beschichtung oder Chemikalienresistenz abhängig. Von besonderem Interesse sind insbesondere Verfahren, bei denen die Selbstvernetzung über eine Dauer im Bereich von 60 Sekunden bis 60 Minuten, besonders bevorzugt im Bereich von 5 Minuten bis 30 Minuten durchgeführt wird. Diese Selbstvernetzung kann vorzugsweise bis zur Klebfreiheit nach DIN 53150 oder darüber hinaus durchgeführt werden, wobei gemäß einer weiteren Ausgestaltung die Selbstvernetzung bis genau zur Klebfreiheit nach DIN 53150 erfolgt. Vernetzte Filme zeichnen sich vielfach durch eine hohe Lösungsmittelbeständigkeit und hervorragende mechanische Eigenschaften aus.

[0152] Beschichtungen, die einer Temperung unterzogen wurden, zeigen überraschende Vorteile hinsichtlich der Chemikalienbeständigkeit und der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Zugfestigkeit und der Pendelhärte. So können die Chemikalienbeständigkeit und die mechanischen Eigenschaften in einem unerwarteten Maß durch eine Temperung verbessert werden.

[0153] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können insbesondere durch Vernetzungsmittel, die mit den Aminogruppen des erfindungsgemäß einzusetzenden (Meth)acrylat-Polymers und/oder den Säure- oder Säureanhydridgruppen des funktionalen Polymers reagieren können, vernetzt werden.

[0154] Zu den bevorzugten Vernetzungsmitteln gehören insbesondere Polyisocyanate oder Verbindungen, die Polyisocyanate freisetzen. Polyisocyanate sind Verbindungen mit mindestens 2 Isocyanat-Gruppen.

[0155] Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyisocyanate können beliebige aromatischen, aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder (cyclo)aliphatischen Polyisocyanate umfassen.

[0156] Zu den bevorzugten aromatischen Polyisocyanate gehören 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Tolidindiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten (MDI) und oligomeren Diphenylmethandiisocyanaten (Polymer-MDI), Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylen-diisocyanat und Triisocyanatotoluol.

[0157] Bevorzugte aliphatische Polyisocyanate besitzen 3 bis 16 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome, im linearen oder verzweigten Alkylrest und geeignete cycloaliphatische oder (cyclo)aliphatische Diisocyanate vorteilhafterweise 4 bis 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatome, im Cycloalkylrest. Unter (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten versteht der Fachmann hinlänglich gleichzeitig cyclisch und aliphatisch gebundene NCO-Gruppen, wie es z. B. beim Isophorondiisocyanat der Fall ist. Demgegenüber versteht man unter cycloaliphatischen Diisocyanaten solche, die nur direkt am cycloaliphatischen Ring gebundene NCO-Gruppen aufweisen, z. B. H₁₂MDI. Beispiele sind Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, Nonantriisocyanat, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodekandi- und -triisocyanate.

[0158] Bevorzugt werden Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), Diisocyanatodicyclohexylmethan (H₁₂MDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat/2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (TMDI), Norbornandiisocyanat (NBDI). Ganz besonders bevorzugt werden IPDI, HDI, TMDI und H₁₂MDI eingesetzt, wobei auch die Isocyanurate einsetzbar sind.

[0159] Ebenfalls geeignet sind 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat, 2-Butyl-2-ethylpentamethylen-diisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexylisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4'-Methylen-bis(cyclohexyl)diisocyanat, 1,4-Diisocyanato-4-methyl-pentan.

[0160] Bevorzugte aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische, d. h. arylsubstituierte aliphatische Diisocyanate werden beispielsweise im Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, Seiten 61–70 und im Artikel von W. Siefken, Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, 75–136 beschrieben.

[0161] Selbstverständlich können auch Gemische der Polyisocyanate eingesetzt werden.

[0162] Weiterhin werden vorzugsweise Oligo- oder Polyisocyanate verwendet, die sich aus den genannten Di-

oder Polyisocyanaten oder deren Mischungen durch Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintron- oder Iminooxadiazindion-Strukturen herstellen lassen. Diese bevorzugte Klasse von Polyisocyanaten kann durch Dimerisierung, Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung der einfachen Diisocyanate hergestellten Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül, beispielsweise die Umsetzungsprodukte dieser einfachen Diisocyanate, wie z. B. IPDI, TMDI, HDI und/oder H₁₂MDI mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit) bzw. mehrwertigen Polyaminen, oder die Triisocyanurate, die durch Trimerisierung der einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und H₁₂MDI, erhalten werden.

[0163] Von besonderem Interesse sind mithin Beschichtungsmittel, die vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-% Vernetzungsmittel enthalten.

[0164] Bei Verwendung von Polyisocyanaten als Vernetzungsmittel kann die Umsetzung der (Meth)acryl-Polymere mit den organischen Polyisocyanaten hierbei, je nach den Verwendungszweck der Umsetzungsprodukte, mit 0,5 bis 1,1 NCO-Gruppe pro reaktive Gruppe durchgeführt werden. Die Umsetzung wird bevorzugt so durchgeführt, dass die Mengen des organischen Polyisocyanates, bezogen auf den Gesamthydroxygehalt der im Reaktionsgemisch vorliegenden Komponenten pro reaktive Gruppe, in einer Menge von 0,7 bis 1,0 Isocyanatgruppen vorhanden sind. Hinsichtlich einer Umsetzung mit Isocyanat bedeutet der Begriff „reaktive Gruppe“ eine Gruppe, die mit einem Isocyanat umgesetzt werden kann. Hierzu gehören insbesondere Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen.

[0165] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel benötigen keine Sikkative, wobei diese jedoch als optionaler Bestandteil in den Zusammensetzungen enthalten sein können. Hierzu gehören insbesondere organometallische Verbindungen, beispielsweise Metallseifen von Übergangsmetallen, wie beispielsweise Cobalt, Mangan, Vanadium, Blei, Zirkonium; Alkali- oder Erdalkalimetallen, wie beispielsweise Lithium, Kalium und Calcium. Exemplarisch sei beispielsweise Cobaltnaphthalat und Cobaltacetat erwähnt. Die Sikkative können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden, wobei insbesondere Mischungen, die Cobalt-, Zirkonium- und Lithiumsalze enthalten, besonders bevorzugt sind.

[0166] Der Anteil an Sikkativen in bevorzugten Beschichtungsmitteln kann vorzugsweise im Bereich von größer 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 Gew.-% bezogen auf den Polymergehalt liegen.

[0167] Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können die Beschichtungsmittel Lösungsmittel umfassen. Diese Beschichtungsmittel können über einen besonders breiten Temperatur- und Feuchtigkeitsbereich verarbeitet werden. Der Begriff des Lösungsmittels ist hierbei weit zu verstehen. Zu den bevorzugten Lösungsmitteln gehören insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol; Ester, insbesondere Acetate, vorzugsweise Butylacetat, Ethylacetat, Propylacetat; Ketone, vorzugsweise Ethylmethylketon, Aceton, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon; Alkohole, insbesondere Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol; Ether, insbesondere Glykolmonomethylether, Glykolmonoethylether, Glykolmonobutylether; Aliphate, vorzugsweise Pentan, Hexan, Cycloalkane und substituierte Cycloalkane, beispielsweise Cyclohexan; Mischungen aus Aliphaten und/oder Aromaten, vorzugsweise Naphtha; Benzin, Biodiesel; aber auch Weichmacher wie niedrigmolekulare Polypropylenglycole oder Phthalate. Der Anteil an Lösungsmittel in bevorzugten Beschichtungsmitteln kann insbesondere im Bereich von 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 20 Gew.-% liegen.

[0168] Eine überraschend gute Verarbeitbarkeit zeigen darüber hinaus Beschichtungszusammensetzungen, deren Feststoffgehalt vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% beträgt. Diese Angaben gelten insbesondere für Beschichtungszusammensetzungen, die organische Lösungsmittel umfassen.

[0169] Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfassen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel einen relativ hohen Anteil an Wasser, wobei wässrige Dispersionen besonders bevorzugte Beschichtungsmittel darstellen. Bevorzugt weisen die wässrigen Dispersionen einen Feststoffgehalt im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% auf. Diese Beschichtungszusammensetzungen umfassen häufig nur einen sehr geringen, vorzugsweise keinen Anteil an organischen Lösungsmitteln. Bevorzugte wässrige Dispersionen enthalten höchstens 5 Gew.-%, besonderes bevorzugt höchstens 2 Gew.-% flüchtige organische Bestandteile (VOC), wie Restmonomere oder organische Lösungsmittel. Diese Beschichtungszusammensetzungen zeichnen sich daher durch eine besonders hohe Umweltfreundlichkeit aus.

[0170] Ferner können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel übliche Additive, insbesondere UV Stabilisatoren, Verlauflaufhilfsmittel und Biozide enthalten.

[0171] Die dynamische Viskosität des Beschichtungsmittels ist vom Feststoffgehalt abhängig und kann einen weiten Bereich umfassen. So kann diese bei hohem Polymergehalt mehr als 10.000 mPas betragen. Zweckmäßig ist meist eine dynamische Viskosität im Bereich von 10 bis 4000 mPas, bevorzugt 10 bis 1000 mPas und ganz besonders bevorzugt 10 bis 500 mPas, gemessen gemäß DIN EN ISO 2555 bei 25°C (Brookfield).

[0172] Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung bereit, bei welchem ein erfindungsgemäßes Beschichtungsmittel auf ein Substrat aufgebracht und gehärtet wird.

[0173] Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung kann durch übliche Auftragsverfahren, insbesondere durch Walzenauftrag oder Sprühverfahren aufgebracht werden. Weiterhin sind auch Tauchverfahren zum Auftragen der Beschichtungszusammensetzung geeignet.

[0174] Die vorliegende Beschichtungszusammensetzung kann insbesondere zur Herstellung von Lacken, Firnissen, Dichtmitteln, Klebstoffen und Druckfarben eingesetzt werden.

[0175] Zu den Substraten, die vorzugsweise mit einem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel versehen werden können, zählen insbesondere Metalle, insbesondere Eisen und Stahl, Zink und verzinkte Stähle, Holz, Kunststoffe und Betonuntergründe.

[0176] Darüber hinaus stellt die vorliegende Erfindung beschichtete Gegenstände zur Verfügung, die durch ein erfindungsgemäßes Verfahren erhältlich sind. Die Beschichtung dieser Gegenstände zeichnet sich durch ein hervorragendes Eigenschaftsspektrum aus.

[0177] Die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhältlichen Beschichtungen zeigen eine hohe Lösungsmittelbeständigkeit, wobei insbesondere nur geringe Anteile durch Lösungsmittel aus der Beschichtung gelöst werden. Bevorzugte Beschichtungen zeigen insbesondere gegenüber Methylisobutylketon (MIBK) eine hohe Beständigkeit. So beträgt der Gewichtsverlust nach einer Behandlung mit MIBK vorzugsweise höchstens 50 Gew.-%, bevorzugt höchstens 35 Gew.-%. Die Aufnahme an MIBK beträgt vorzugsweise höchstens 1000 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 600 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Beschichtung. Diese Werte werden bei einer Temperatur von ca. 25°C und einer Einwirkzeit von mindestens 4 Stunden gemessen, wobei eine vollständig getrocknete Beschichtung vermessen wird, die vorzugsweise vernetzt wurde.

[0178] Die Beschichtungen, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhalten werden, zeigen eine hohe mechanische Beständigkeit. Bevorzugt beträgt die Pendelhärte mindestens 15 s, vorzugsweise mindestens 25 s, gemessen gemäß DIN ISO 1522.

[0179] Erfindungsgemäße Beschichtungen zeigen überraschend gute mechanische Eigenschaften. Von besonderem Interesse sind insbesondere Beschichtungen, die eine nominale Bruchdehnung von vorzugsweise mindestens 200%, besonders bevorzugt mindestens 300% aufweisen, gemessen gemäß DIN EN ISO 527 Teil 3.

[0180] Darüber hinaus sind weiterhin Beschichtungen bevorzugt, die eine Zugfestigkeit, gemessen gemäß DIN EN ISO 527 Teil 3, von mindestens 2 MPa, besonders bevorzugt mindestens 4 MPa zeigen.

[0181] Weiterhin zeichnen sich bevorzugte Beschichtungen, die aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhältlich sind, durch eine überraschend hohe Haftfestigkeit aus, die insbesondere gemäß dem Gitterschnitt-Versuch bestimmt werden kann. So kann insbesondere eine Klassifizierung von 0–1, besonders bevorzugt von 0 gemäß der Norm DIN EN ISO 2409 erzielt werden.

[0182] Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen erläutert werden, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Herstellungsmethoden

Herstellung eines Polymers mit Oxazolidingruppen

BA-MMA-OXEMA = 52,5-42,5-5

[0183] Zunächst wurden in einem 2 l PE-Becherglas 124,39 g Butylacrylat (BA), 100,69 g Methylmethacrylat (MMA), 11,85 g Oxazolidinylethylmethacrylat (OXEMA), 7,11 g 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) Natriumsalz (10%ig), 21,24 g Disponil FES 32 (30%ig) und 192,24 g Wasser mittels Ultra-Turrax 4 Minuten bei 4000 UpM emulgiert.

[0184] In einem 1 l Rettberg-Reaktor, der mit einem Wasserbad temperiert werden konnte und mit einem Metallblatt-Rührer ausgestattet war, wurden 140,16 g Wasser und 0,54 g Disponil FES 32 (30%ig) vorgelegt, auf 80°C erhitzt und mit 1,78 g 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) Natriumsalz (10%ig) versetzt. 5 Minuten nach der Initiatorzugabe wurde hierzu die zuvor hergestellte Emulsion innerhalb 240 Minuten (Intervall: 3 Minuten Zulauf, 4 Minuten Pause, 237 Minuten Restzulauf) zudosiert. Die Rührgeschwindigkeit lag bei 120 U/min.

[0185] Nach Zulaufende wurde 1 Std. bei 80°C nachgerührt. Danach wurde auf 60°C abgekühlt und mit 13,71 g Triton X 305 (Rohm & Haas) versetzt. Die erhaltene Dispersion wurde unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt und über VA-Siebewebe mit 0,09 mm Maschenweite abfiltriert.

[0186] Die hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 40 ± 1 Gew.-%.

Herstellung eines Polymers mit Säuregruppen

BA-MMA-GMAA = = 50-49-1

[0187] Das zuvor beschriebenen Verfahren zur Herstellung eines Polymers mit Oxazolidingruppen wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch eine Monomermischung eingesetzt wurde, die 148,5 g Butylacrylat (BA), 145,5 g Methylmethacrylat (MMA), 3,0 g Methacrylsäure (GMAA), 7,1 g 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) Natriumsalz (10%ig), 7,1 g Disponil FES 32 (30%ig) und 146,3 g Wasser enthielt.

[0188] Die hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 40 ± 1 Gew.-%.

Herstellung eines Polymers mit Säureanhydridgruppen

BA-MMA-Maleinsäureanhydrid = = 52,5-42,5-5

[0189] Das zuvor beschriebenen Verfahren zur Herstellung eines Polymers mit Oxazolidingruppen wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch eine Monomermischung eingesetzt wurde, die 124,4 g Butylacrylat (BA), 100,7 g Methylmethacrylat (MMA), 11,9 g Maleinsäureanhydrid, 7,1 g 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) Natriumsalz (10%ig), 7,1 g Disponil FES 32 (30%ig) und 206,4 g Wasser enthielt.

[0190] Die hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 40 ± 1 Gew.-%.

Herstellung eines Polymers mit Gruppen, die von Methacryloyloxy-2-ethyl-fettsäureamiden abgeleitet sind

[0191] Zunächst wurde eine Mischung von Methacryloyloxy-2-ethyl-fettsäureamiden hergestellt. Hierzu wurde in einem Vierhalsrundkolben, der mit einem Säbelrührer mit Rührhülse und Rührmotor, Stickstoffeinleitung, Sumpftemperatur und einer Destillationsbrücke ausgestattet war, 206,3 g (0,70 mol) Fettsäuremethylestermischung, 42,8 g (0,70 mol) Ethanolamin und 0,27 g (0,26%) LiOH vorgelegt. Die Fettsäuremethylestermischung umfasste 6 Gew.-% gesättigte C12 bis C16 Fettsäuremethylester, 2,5 Gew.-% gesättigte C17 bis C20 Fettsäuremethylester, 52 Gew.-% einfach ungesättigte C18 Fettsäuremethylester, 1,5 Gew.-% einfach ungesättigte C20 bis C24 Fettsäuremethylester, 36 Gew.-% mehrfach ungesättigte C18 Fettsäuremethylester, 2 Gew.-% mehrfach ungesättigte C20 bis C24 Fettsäuremethylester.

[0192] Das Reaktionsgemisch wurde auf 150°C aufgeheizt. Innerhalb von 2 h wurden 19,5 ml Methanol abdestilliert. Das erhaltene Reaktionsprodukt enthielt 86,5% Fettsäureethanolamide. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde ohne Aufreinigung weiterverarbeitet.

[0193] Nach dem Abkühlen wurden 1919 g (19,2 mol) Methylmethacrylat, 3,1 g LiOH und ein Inhibitorgemisch bestehend aus 500 ppm Hydrochinonmonmethylether und 500 ppm Phenothiazin zugegeben.

[0194] Unter Rühren wurde die Reaktionsapparatur 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Danach wurde das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Das Methylmethacrylat/Methanol-Azeotrop wurde abgetrennt und anschließend die Kopftemperatur schrittweise auf 100°C angehoben. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 70°C abgekühlt und filtriert.

[0195] Am Rotationsverdampfer wurde überschüssiges Methylmethacrylat abgetrennt. Es konnten 370 g einer Mischung von Methacryloyloxy-2-ethyl-fettsäureamiden erhalten werden.

[0196] Das zuvor beschriebenen Verfahren zur Herstellung eines Polymers mit Oxazolidingruppen wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei jedoch eine Monomermischung eingesetzt wurde, die 106,6 g Butylacrylat (BA), 92,4 g Methylmethacrylat (MMA), 2,4 g Methacrylsäure (GMAA), 35,5 g Methacryloyloxy-2-ethyl-fettsäureamid-Mischung, 7,1 g 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) Natriumsalz (10%ig), 7,1 g Disponil FES 32 (30%ig) und 206,4 g Wasser enthielt.

[0197] Die hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 39 ± 1 Gew.-%.

Beispiel 1

[0198] Es wurde eine Mischung hergestellt, die das zuvor dargelegte Polymer mit Oxazolidingruppen und das zuvor dargelegte Polymer mit Säuregruppen umfasste. Hierzu wurden die entsprechenden Dispersionen gemischt, wobei der OXEMA-Gehalt auf 2,5 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffanteil) eingestellt wurde.

[0199] Die Quellungseigenschaften des so erhaltenen Beschichtungsmittels wurden untersucht. Hierzu wurde ein 1000 µm dicker Film (nass) auf eine silikonumrandete Glasplatte aufgetragen und sieben Tage bei Raumtemperatur oder 6 Stunden bei 145°C getrocknet.

[0200] Aus den Maßen der Glasplatte, dem Feststoffgehalt der Dispersion und der geforderten Dicke des trockenen Films von 0,5 mm wurde die benötigte Masse der Dispersion berechnet.

[0201] Aus den hergestellten Polymerfilmen wurden Probekörper mit den Maßen $0,5 \times 10 \times 20$ mm zugeschnitten. Diese wurden auf der Analysenwaage ausgewogen und für 4 h in 100 mL dest. Wasser oder 100 mL Isobutylmethylketon (MIBK) in Weithalsflaschen bei 23°C gelagert.

[0202] Nach Ablauf der Lagerzeit wurden die Probekörper entnommen, mit Zellstoff abgetupft und erneut ausgewogen. Aus der so erhaltenen Auswaage wurde die Lösemittelaufnahme berechnet.

[0203] Die durch die Quellungsversuche erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0204] Weiterhin wurde die Pendelhärte gemäß DIN ISO 1522 anhand eines 150 µm Films (Nassfilm), der 6 Stunden bei 145°C getrocknet wurde bestimmt. Diese betrug 18 s.

Vergleichsbeispiel 1

[0205] Zunächst wurde gemäß Beispiel 9 der Druckschrift US 3,037,006 ein Homopolymer auf Basis von Oxazolidinylethylmethacrylat (OXEMA) hergestellt, wobei eine 25%-ige wässrige Lösung erhalten wurde.

[0206] Diese wässrige Lösung wurde mit dem zuvor dargelegten Polymer mit Säuregruppen gemischt, wobei der OXEMA-Gehalt auf 2,5 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffanteil) eingestellt wurde.

[0207] Die Eigenschaften des so erhaltenen Beschichtungsmittels wurden teilweise mit den in Beispiel 1 dargelegten Methoden untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargelegt.

Tabelle 1

	Getrocknet bei Raumtemperatur		Getrocknet bei 145°C	
	Beispiel 1	Vergleichs-Beispiel 1	Beispiel 1	Vergleichs-Beispiel 1
OXEMA-Gehalt [Gew.-%]	2,5	2,5	2,5	2,5
Wahre Quellung in MIBK [%]	1536	2625	483	2218
Wahre Quellung in Wasser [%]	8,6	6,4	5,3	23,2

[0208] Ein Vergleich der zuvor dargelegten Daten zeigt, dass durch ein Polymer, welches einen relativ geringen OXEMA-Gehalt aufweist, sehr deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Quellung in MIBK erzielt werden können, ohne dass deutliche Verschlechterungen hinsichtlich der Wasser-Quellung in Kauf genommen werden müssten. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel auch bei höheren Temperaturen getrocknet werden, ohne dass hierdurch eine Verschlechterung von Eigenschaften eintritt.

Beispiel 2

[0209] Es wurde eine Mischung hergestellt, die das zuvor dargelegte Polymer mit Oxazolidingruppen und das zuvor dargelegte Polymer mit Säureanhydridgruppen umfasste. Hierzu wurden die entsprechenden Dispersionen gemischt, wobei der OXEMA-Gehalt auf 2,5 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffanteil) eingestellt wurde.

[0210] Die Eigenschaften des so erhaltenen Beschichtungsmittels wurden teilweise mit den in Beispiel 1 dargelegten Methoden untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargelegt.

Vergleichsbeispiel 2

[0211] Zunächst wurde gemäß Beispiel 9 der Druckschrift US 3,037,006 ein Homopolymer auf Basis von Oxazolidinylethylmethacrylat (OXEMA) hergestellt, wobei eine 25%-ige wässrige Lösung erhalten wurde.

[0212] Diese wässrige Lösung wurde mit dem zuvor dargelegten Polymer mit Säureanhydridgruppen gemischt, wobei der OXEMA-Gehalt auf 2,5 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffanteil) eingestellt wurde.

[0213] Die Eigenschaften des so erhaltenen Beschichtungsmittels wurden teilweise mit den in Beispiel 1 dargelegten Methoden untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargelegt.

Tabelle 2

	Getrocknet bei Raumtemperatur		Getrocknet bei 145°C	
	Beispiel 2	Vergleichs-Beispiel 2	Beispiel 2	Vergleichs-Beispiel 2
OXEMA-Gehalt [Gew.-%]	2,5	2,5	2,5	2,5
Wahre Quellung in MIBK [%]	1818	Film löste sich auf	628	Film löste sich auf
Wahre Quellung in Wasser [%]	14,1	34,1	5,7	10,8

Beispiel 3

[0214] Zunächst wurden in einem 2 l PE-Becherglas 123,2 g Butylacrylat (BA), 99,5 g Methylmethacrylat (MMA), 11,8 g Oxazolidinylethylmethacrylat (OXEMA), 2,4 g Methacrylsäure (GMAA), 7,1 g 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) Natriumsalz (10%ig), 21,24 g Disponil FES 32 (30%ig) und 192,2 g Wasser mittels Ultra-Turrax 4 Minuten bei 4000 UpM emulgiert.

[0215] In einem 1 l Rettberg-Reaktor, der mit einem Wasserbad temperiert werden konnte und mit einem Metallblatt-Rührer ausgestattet war, wurden 140,16 g Wasser und 0,54 g Disponil FES 32 (30%ig) vorgelegt, auf 80°C erhitzt und mit 1,78 g 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) Natriumsalz (10%ig) versetzt. 5 Minuten nach der Initiatorzugabe wurde hierzu die zuvor hergestellte Emulsion innerhalb 240 Minuten (Intervall: 3 Minuten Zulauf, 4 Minuten Pause, 237 Minuten Restzulauf) zudosiert. Die Rührgeschwindigkeit lag bei 120 U/min.

[0216] Nach Zulaufende wurde 1 Std. bei 80°C nachgerührt. Danach wurde auf 60°C abgekühlt und mit 13,71 g Triton X 305 (Rohm & Haas) versetzt. Die erhaltene Dispersion wurde unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt und über VA-Siebewebe mit 0,09 mm Maschenweite abfiltriert.

[0217] Die hergestellte Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 40 ± 1 Gew.-%.

[0218] Die Eigenschaften des so erhaltenen Beschichtungsmittels wurden mit den in Beispiel 1 dargelegten Methoden untersucht, wobei lediglich eine Trocknung bei 145°C für 6 Stunden durchgeführt wurde. Die wahre Quellung in MIBK betrug 459%; die wahre Quellung in Wasser 13,0% und die Pendelhärte 6 s.

[0219] Überraschend zeigen Beschichtungsmittel, die ein Polymer mit einem hohen Gehalt an Oxazolidin-gruppen und ein Polymer mit einem geringeren Gehalt an Oxazolidin-gruppen umfassen, dementsprechend eine höhere Pendelhärte und eine geringere Quellung in Wasser als Beschichtungsmittel, die lediglich Polymere mit Oxazolidin-gruppen und Säuregruppen umfassen. Hierbei ist zu beachten, dass das Beschichtungsmittel des Beispiels 3, bezogen auf den Feststoffgehalt, mit 5 Gew.-% doppelt so viele Oxazolidin-gruppen umfasste als das Beschichtungsmittel des Beispiels 1.

Beispiel 4

[0220] Das in Beispiel 1 erhaltene Beschichtungsmittel wurde mit einem Vernetzungsmittel versehen. Hierzu wurden 40,0 g der in Beispiel 1 dargelegten Dispersion mit 1,0 g einer Lösung aus Hexamethylendiisocyanat (HDI) und n-Butylacetat (6/1) versetzt.

[0221] Die Eigenschaften des so erhaltenen Beschichtungsmittels wurden mit den in Beispiel 1 dargelegten Methoden untersucht, wobei lediglich eine Trocknung bei 145°C für 6 Stunden durchgeführt wurde. Die wahre Quellung in MIBK betrug 413%; die wahre Quellung in Wasser 7,0% und die Pendelhärte 21 s.

Beispiel 5

[0222] Das in Beispiel 3 erhaltene Beschichtungsmittel wurde mit einem Vernetzungsmittel versehen. Hierzu wurden 40,0 g der in Beispiel 3 dargelegten Dispersion mit 1,0 g Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Dibutylzinn-dilaurat (DBTL, 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Polymergewicht) versetzt wurde.

[0223] Die Eigenschaften des so erhaltenen Beschichtungsmittels wurden mit den in Beispiel 1 dargelegten Methoden untersucht, wobei lediglich eine Trocknung bei 145°C für 6 Stunden durchgeführt wurde. Die wahre Quellung in MIBK betrug 341%; die wahre Quellung in Wasser 11,4% und die Pendelhärte 9 s.

Beispiel 6

[0224] Es wurde eine Mischung hergestellt, die das zuvor dargelegte Polymer mit Oxazolidin-gruppen und das zuvor dargelegte Polymer mit Gruppen, die von Methacryloyloxy-2-ethyl-fettsäureamiden abgeleitet sind, umfasste. Hierzu wurden die entsprechenden Dispersionen gemischt, wobei der OXEMA-Gehalt auf 2,5 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffanteil) eingestellt wurde.

[0225] Die Eigenschaften des so erhaltenen Beschichtungsmittels wurden mit den in Beispiel 1 dargelegten Methoden untersucht, wobei lediglich eine Trocknung bei 145°C für 6 Stunden durchgeführt wurde. Die wahre Quellung in MIBK betrug 270% und die wahre Quellung in Wasser 3%.

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

- DE 2610406 A [[0003](#), [0004](#), [0036](#), [0037](#)]
- EP 0409459 A [[0003](#), [0005](#), [0036](#)]
- EP 0728822 A [[0003](#), [0006](#), [0036](#)]
- US 5672379 [[0003](#), [0007](#), [0036](#)]
- US 3037006 [[0003](#), [0008](#), [0036](#), [0037](#), [0205](#), [0211](#)]
- EP 0302373 A [[0003](#)]
- EP 0302373 [[0009](#)]
- DE 2610406 [[0036](#)]
- EP 90307464 [[0036](#)]
- EP 96300938 [[0036](#)]
- DE 4105134 A [[0056](#)]
- DE 2513516 A [[0056](#)]
- DE 2638544 A [[0056](#)]
- US 5750751 [[0056](#)]
- CN 1355161 [[0065](#)]
- DE 2129425 [[0065](#), [0065](#)]
- DE 3423443 [[0065](#), [0065](#)]
- EP 0534666 A [[0065](#)]
- EP 92308426 [[0065](#)]
- WO 2004/002931 [[0075](#)]
- EP 2003/006356 [[0075](#)]
- WO 03/031379 [[0075](#)]
- EP 2002/10971 [[0075](#)]
- WO 02/100803 [[0075](#)]
- EP 2002/04909 [[0075](#)]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 68861-1 [[0021](#)]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. Auflage auf CD-ROM oder F. -B. Chen, G. Bufkin, "Crosslinkable Emulsion Polymers by Autooxidation I", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4571–4582 (1985) [[0050](#)]
- F. -B. Chen, G. Bufkin, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4571–4582 (1985) [[0051](#)]
- „Synthesis of Acrylic Esters by Transesterification“, J. Haken, 1967 [[0065](#)]
- DIN EN ISO 11357 [[0106](#)]
- Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, Seite 123(1956) [[0106](#)]
- Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) [[0106](#)]
- DIN 53241-1 [[0111](#)]
- DIN EN ISO 2114 [[0112](#)]
- DIN EN ISO 4629 [[0114](#)]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition [[0115](#)]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition [[0117](#)]
- Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, A. M. van Herk (editor), Blackwell Publishing, Oxford 2005 [[0119](#)]
- J. O'Donnell, E. W. Kaler, Macromolecular Rapid Communications 2007, 28(14), 1445–1454 [[0119](#)]
- H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967 [[0124](#)]
- Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 386ff, J. Wiley, New York, 1978 [[0124](#)]
- DIN ISO 2115 [[0141](#)]
- DIN 53150 [[0151](#)]
- DIN 53150 [[0151](#)]
- Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, Seiten 61–70 [[0160](#)]
- W. Siefken, Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, 75–136 [[0160](#)]

- DIN EN ISO 2555 [\[0171\]](#)
- DIN ISO 1522 [\[0178\]](#)
- DIN EN ISO 527 Teil 3 [\[0179\]](#)
- DIN EN ISO 527 Teil 3 [\[0180\]](#)
- Norm DIN EN ISO 2409 [\[0181\]](#)
- DIN ISO 1522 [\[0204\]](#)

Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsmittel mindestens ein Aminogruppen-haltiges (Meth)acrylat-Polymer, das 0,1 bis 15 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von Monomeren mit Oxazolidingruppen abgeleitet sind, und 20 bis 99,9 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, jeweils bezogen auf das Gewicht des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymers, und mindestens ein funktionales Polymer mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen aufweist.
2. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das funktionale Polymer 0,1 bis 15 Gew.-% an Einheiten aufweist, die von Monomeren mit mindestens einer Carbonsäuregruppe oder Monomeren mit mindestens einer Carbonsäureanhydridgruppe abgeleitet sind, und 20 bis 99,9 Gew.-% an Einheiten, die von Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.
3. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das funktionale Polymer einen höheren Anteil an Carbonsäuregruppen oder Carbonsäureanhydridgruppen aufweist als das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer.
4. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer einen höheren Anteil an Einheiten umfasst, die von Monomeren mit Oxazolidingruppen abgeleitet sind, als das funktionale Polymer.
5. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Aminogruppen-haltigem (Meth)acrylat-Polymer zu funktionalem Polymer im Bereich von 2:1 bis 1:2 liegt.
6. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer 0,5 bis 8 Gew.-% an Einheiten umfasst, die von Säuregruppen-haltigen Monomeren abgeleitet sind.
7. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer und/oder das funktionale Polymer 0,5 bis 30 Gew.-% an Einheiten umfassen, die von (Meth)acryl-Monomeren abgeleitet sind, die im Alkylrest mindestens eine Doppelbindung und 8 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen.
8. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer und/oder das funktionale Polymer Einheiten umfassen, die von Methylmethacrylat und/oder Butyl(meth)acrylat abgeleitet sind.
9. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer und das funktionale Polymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 5000 g/mol aufweisen.
10. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis des Gewichtsmittels des Molekulargewichts des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymers zum Gewichtsmittel des Molekulargewichts des funktionalen Polymers im Bereich von 5:1 bis 1:5 liegt.
11. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminogruppen-haltige (Meth)acrylat-Polymer und/oder das funktionale Polymer eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -20 bis 70°C aufweisen.
12. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz zwischen der Glasübergangstemperatur des Aminogruppen-haltigen (Meth)acrylat-Polymers und der Glasübergangstemperatur des funktionalen Polymers höchstens $\pm 10^\circ\text{C}$ beträgt.
13. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel eine wässrige Dispersion ist.
14. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel ein Vernetzungsmittel umfasst.

15. Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel ein Polyisocyanat umfasst oder freisetzt.

16. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 auf ein Substrat aufgebracht und gehärtet wird.

17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus Metall, Holz, Beton oder Kunststoff ist.

18. Beschichteter Gegenstand, erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 16 oder 17.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen