



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 426 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 L 75/12
C 08 L 67/00
C 08 K 5/10
C 09 D 175/12
C 09 D 167/00
B 32 B 27/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 L / 343 639 8
(31) 8902135

(22) 24.08.90
(32) 24.08.89

(44) 09.01.92
(33) NL

(71) siehe (73)
(72) Worries, Herman J.; van den Elshout, Wilhelmus H.; van den Boom, Henricus; Molhoek, Leendert J., NL
(73) STAMICARBON B. V., Geleen, NL
(74) Wablat, Lange, Karthaus, Anwaltssozietät, Potsdamer Chaussee 48, W - 1000 Berlin 38, DE

(54) Harzzusammensetzung umfassend ein Polymer mit funktionellen primären Amino- oder geschützten funktionellen primären Aminourethan- und/oder Harnstoffgruppen und ein Vernetzungsmittel

(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine Harzzusammensetzung auf Basis eines Polymers mit funktionellen primären Amino- oder geschützten funktionellen primären Aminourethan- und/oder Harnstoffgruppen und eines Vernetzungsmittels. Als Vernetzungsmittel wird ein niedermolekulares Polyacetoacetat verwendet.

Patentansprüche:

1. Harzzusammensetzung umfassend ein Polymer mit funktionellen primären Amino- oder geschützten funktionellen primären Aminourethan- und/oder Harnstoffgruppen und ein Vernetzungsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein niedermolekulares Polyacetoacetat als Vernetzungsmittel verwendet wird.
2. Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das niedermolekulare Polyacetoacetat eine Verbindung ist, die durch die Umsetzung eines Acetoacetats und eines polyhydroxyfunktionellen Monomers oder Oligomers gebildet wird.
3. Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyacetoacetat ein Molgewicht von 200 bis 1000 aufweist.
4. Harzzusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das polyhydroxyfunktionelle Monomer oder Oligomer Trimethylolpropan, (Di)pentaerythrit und/oder 1,4-Butandiol ist.
5. Verfahren zum Herstellen einer Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß 2 bis 50 Gew.-% Polyacetoacetat und 50 bis 98 Gew.-% Polymer bei einer Temperatur von 15 bis 30°C gemischt werden.
6. Verwendung einer Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder einer durch das Verfahren nach Anspruch 5 erhaltenen Harzzusammensetzung.
7. Überzugszusammensetzung umfassend die Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eine durch das Verfahren nach Anspruch 5 erhaltene Harzzusammensetzung.
8. Überzugszusammensetzung, die bei Raumtemperatur härtbar ist, umfassend die Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eine durch das Verfahren nach Anspruch 5 erhaltene Harzzusammensetzung.
9. Zweikomponentensystem umfassend ein Polymer mit funktionellen primären Amino- oder geschützten funktionellen primären Amino- oder geschützten funktionellen primären Aminourethan- und/oder Harnstoffgruppen als erste Komponente und ein niedermolekulares Polyacetoacetat als zweite Komponente.
10. Überzogenes Substrat, das durch Überziehen eines Substrats mit einer Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, durch Überziehen eines Substrats mit einer durch das Verfahren nach Anspruch 5 erhaltenen Harzzusammensetzung oder unter Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 9 erhalten werden kann.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Harzzusammensetzung umfassend eine Polymer mit primären funktionellen Amino- oder geschützten funktionellen primären Aminourethan- und/oder Harnstoffgruppen und ein Vernetzungsmittel. Harzzusammensetzungen umfassend Polymere mit funktionellen Aminourethan- und/oder Harnstoffgruppen sind bekannt. Als Vernetzungsmittel wird gewöhnlich eine Isocyanathaltige Verbindung verwendet (siehe beispielsweise *Advances in Urethane Science and Technology*, herausgegeben von Kurt Frisch, Bd. 10, S. 148). Bei Temperaturen von 0 bis 100°C resultieren derartige Isocyanatverbindungen in Kombination mit den obgenannten Polymeren in einer ausgezeichneten Härtung des Überzuges. Jedoch sind diese Isocyanate einerseits wegen Nebenreaktionen, beispielsweise durch Atmosphärenfeuchtigkeit herbeigeführt, und andererseits wegen der unerwünschten toxischen Eigenschaften dieser Verbindungen unerwünscht.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß ein niedermolekulares Polyacetoacetat als Vernetzungsmittel verwendet wird. So wird erreicht, daß Harzzusammensetzungen umfassend ein Polymer mit funktionellen primären Amino- oder geschützten funktionellen primären Aminourethan- und/oder Harnstoffgruppen in Abwesenheit einer Isocyanatverbindung als Vernetzungsmittel erhalten werden. Die Harzzusammensetzungen gemäß der Erfindung werden als Bindemittel in einem Überzug verwendet, der bei Temperaturen von 0 bis 100°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, härtet.

EP-A-264 983 beschreibt einen Überzug auf Basis eines Polyaminoamidharzes und eines Polyacetoacetats. Derartige Überzüge haben jedoch den Nachteil, daß sie rasch gelben, während ihre Haltbarkeit im Freien unzureichend ist.

Vorzugsweise ist das niedermolekulare Polyacetoacetat eine Verbindung auf Basis eines Acetoacetats und eines polyhydroxyfunktionellen Monomers oder Oligomers.

Das niedermolekulare Polyacetoacetat weist ein theoretisches Molgewicht von 200 bis 1000 auf. Die mittlere Acetoacetatfunktionalität des Vernetzungsmittels beträgt gewöhnlich 1,5 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4. Das Polyacetoacetat ist im allgemeinen eine Flüssigkeit mit einer Viskosität von 0,1 bis 100 dPa · s (gemessen bei 25°C), die für Verarbeitung gut geeignet ist. Das niedermolekulare Polyacetoacetat kann durch Umesterung eines Acetoacetats und eines polyhydroxyfunktionellen Monomers oder Oligomers erhalten werden.

Beispiele von Acetoacetaten, die verwendet werden können, sind Methylacetoacetat, Äthylacetoacetat, Isopropylacetoacetat, Butylacetoacetat, tert.-Butylacetoacetat, Methylbenzylacetoacetat und/oder Dodecylacetoacetat.

Die polyhydroxyfunktionellen Monomere oder Oligomere, die verwendet werden können, sind Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Hexan-2,5-diol, Neopentylglykol, Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, (Di)sorbit, (Di)pentaerythrit, Tris-hydroxyäthylisocyanurat und/oder Glycerin. Trimethylolpropan, (Di)pentaerythrit und/oder 1,4-Butandiol werden bevorzugt als polyhydroxyfunktionelles Monomer verwendet.

Die Umesterung kann bei Temperaturen von 60 bis 240°C, vorzugsweise 80 bis 170°C, beispielsweise in einer Stickstoffatmosphäre, sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit eines Katalysators, in letzterem Fall entweder eines basischen, wie Dibutylzinnoxid, oder eines sauren, wie p-Toluolsulfonsäure, bewirkt werden. Das Molverhältnis zwischen Acetoacetat und polyhydroxyfunktionellem Monomer oder Oligomer beträgt 1,5:1 bis 15:1, vorzugsweise 2,5:1 bis 7,5:1.

Ein ausgezeichnetes Vernetzungsmittel wird beispielsweise durch Umesterung von Methylacetoacetat oder Äthylacetoacetat mit Trimethylolpropan erhalten, wobei eine Mischung von Trimethylpropan und Mono-/Di-/Triacetoacetat erhalten wird, die als Vernetzungsmittel verwendet werden kann.

Die niedermolekularen Polyacetoacetate können auch durch Umsetzen eines Diketens mit einem polyhydroxyfunktionellen Monomer oder Oligomer, wie oben beschrieben, erhalten werden.

Geeignete Polymere mit funktionellen primären Amino- oder geschützten funktionellen primären Aminourethan- und/oder Harnstoffgruppen können unter Anwendung üblicher Verfahren erhalten werden.

Diese Polymere können auf Aminen basieren, wie Äthylendiamin, Propylendiamin, Äthanolamin, Propanolamin, Butylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, Dodecamethylendiamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 7-Methyl-4,10-dioxatridecan-1,13-diamin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, Bis-3-methyl-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, Nitril-tris-(äthanamin), Polyätherpolyamin, Bis-(3-aminopropyl)-methylamin, 3-amino-1-(methylamin)-propan, 3-Amino-1-(cyclohexylamino)-propan und N-(2-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin.

Beispiele von Polyolen, die in den Polymeren verwendet werden können, sind Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Hexan-2,5-diol, Neopentylglykol, Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, (Di)sorbit, (Di)pentaerythrit, Trishydroxyäthylisocyanurat, Glycerin, Polypropylenglykol, Polyäthylenglykol und Polytetrahydrofuran.

Beispiele von Isocyanaten, die für die Polymere verwendet werden können, schließen die bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Di-, Tri- und Tetraisocyanate ein einschließlich 1,5-Naphthalindiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, Isomere von Toluoldiisocyanat, 1-Methyl-2,4-diisocyanatcyclohexan, 1,6-Diisocyanat-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatmethyl-3-isocyanat-1,5,5-trimethylcyclohexan, chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatphenylperfluoräthan, Tetramethoxy-1,4'-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,5-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Äthylendiisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanatäthylester, 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,4-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethyläther-4,4'-diphenyldiisocyanat und Isocyanatgruppen enthaltende Addukte.

Die Polymere können in Lösungsmittel gelöst werden, die üblicherweise in der Farbindustrie verwendet werden, beispielsweise Toluol, Xylol, Ketonen, Butylacetat und Glykolläthern. Die Polymere können auch in Wasser dispergiert werden.

Die Aminfunktionalität kann durch ein Keton oder einen Aldehyd, beispielsweise Acetaldehyd, Propionsäurealdehyd, Butyraldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Amylketon, Isoamylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und Cyclopentanon, geschützt werden.

Die Harzzusammensetzung gemäß der Erfindung wird durch Mischen eines Polymers, das funktionelle primäre Amino- oder funktionelle geschützte primäre Aminourethan- und/oder Harnstoffgruppen enthält, mit einem niedermolekularen Polyacetoacetat erhalten. Die Menge des verwendeten Polyacetoacetats beträgt 2 bis 50, vorzugsweise 5 bis 15, Gew.-%, während die Menge des verwendeten Polymers 50 bis 98, vorzugsweise 85 bis 95, Gew.-% beträgt. Das Mischen erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 15 bis 30°C.

Die vorliegende Erfindung ist auch auf Zweikomponentensysteme gerichtet, die ein Polymer mit primären funktionellen Amino- oder geschützten funktionellen primären Aminourethan- und/oder Harnstoffgruppen als erste Komponente und ein niedermolekulares Polyacetoacetat als zweite Komponente umfaßt.

Die Harzzusammensetzung gemäß der Erfindung kann mit den üblichen Additiven zum Erzielen von Überzügen gemischt werden. Beispiele von Additiven sind Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Verdickungsmittel, Egalisierungsmittel, Mattierungsmittel, Stabilisatoren und/oder Sikkative. Geeignete Substrate sind Glas, Metall, Holz und Kunststoff. Die Harzzusammensetzung kann auch in Klebstoffzusammensetzungen verwendet werden.

Die Erfindung wird nun an Hand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele erläutert.

Beispiele

Beispiel I

Herstellung eines Urethanpolymers mit Isocyanatendgruppen

840 Gew.-Teile Polypropylenglykol (PPG 420), 666 Gew.-Teile Isophorondiisocyanat (IPDI) und 376 Gew.-Teile Äthylacetat wurden zuerst auf 80°C erhitzt, worauf sie 4 h umgesetzt wurden, bevor sie auf 50°C gekühlt wurden. Anschließend wurden 2 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat (DBTDL) zugesetzt und die Temperatur auf 80°C erhöht. Nach 1 h Nachreaktion wurde ein (lineares) isocyanatterminiertes Polyurethan erhalten.

Beispiel II

Herstellung eines Urethanpolymers mit Isocyanatendgruppen

60 Gew.-Teile 1,6-Hexandiol, 95 Gew.-Teile Trimethylolpropan, 778 Gew.-Teile Isophorondiisocyanat und 600 Gew.-Teile Butylacetat wurden zuerst auf 80°C erhitzt, worauf sie 4 h umgesetzt wurden, bevor sie auf 50°C gekühlt wurden. Anschließend wurde 1 Gew.-Teil Dibutylzinndilaurat (DBTDL) zugesetzt und die Temperatur auf 80°C erhöht. Nach 1 h Nachreaktion wurde ein (lineares) isocyanatterminiertes Polyurethan erhalten.

Beispiel III

Herstellung eines Urethanpolymers mit Isocyanatendgruppen

500 Gew.-Teile Polypropylenglykol (PPG 420), 240 Gew.-Teile 1,1-Isopropyliden-bis-(p-phenylenoxy)-diäthanol-2 (Dianol 2,2), 44,7 Gew.-Teile Trimethylolpropan und 777 Gew.-Teile IDPI wurden zuerst in 400 Gew.-Teilen Äthylacetat auf 80°C erhitzt und dann auf 50°C gekühlt. Anschließend wurde 1 Gew.-Teil DBTDL zugesetzt und die Temperatur auf 80°C erhöht. Es wurde ein (verzweigtes) Isocyanatterminiertes Polyurethan erhalten.

Beispiel IV

Herstellung eines funktionellen Aminourethanpolymers

Bei 40°C wurden 600 Gew.-Teile des in Beispiel I erhaltenen Polymers einer Mischung bestehend auf 140 Gew.-Teilen Isophorondiarnin (IDPA) und 300 Gew.-Teilen Methylisobutylketon (MIBK) zugesetzt. Das erhaltene Produkt ist wie folgt gekennzeichnet:

- Farbe 1 (Gardner)
- Viskosität: 15 Pa · s (23°C, Emila)
- Aminzahl: 61 mg KOH/g
- Feststoffgehalt: 60%.

Beispiel V

Herstellung eines funktionellen Aminourethanpolymers

Eine Mischung bestehend aus 90 Gew.-Teilen IDPA und 265 Gew.-Teilen MIBK wurde auf 35°C erhitzt. Dieser Mischung wurden 302 Gew.-Teile des in Beispiel III erhaltenen Polymers zugesetzt. Die Temperatur wurde unter 45°C gehalten. Das erhaltene Produkt ist wie folgt gekennzeichnet:

- Farbe < 1 (Gardner)
- Aminzahl: 49 mg KOH/g
- Feststoffgehalt: 57%.

Beispiel VI

Herstellung eines funktionellen Ketiminurethanpolymers

Eine Mischung bestehend aus 100 Gew.-Teilen Butylacetat und 300 Gew.-Teilen des in Beispiel II erhaltenen Polymers wurde auf 20°C erhitzt. Danach wurden während 30 min 90 Gew.-Teile des Ketamins von 3-Amino-1-methylaminopropan bei einer Temperatur unter 40°C zugesetzt. Das erhaltene Produkt ist wie folgt gekennzeichnet:

- Farbe < 1 (Gardner)
- Aminzahl: 56 mg KOH/g
- Feststoffgehalt: 56%.

Beispiel VII

Herstellung von Trimethylolpropantriaceoacetat (TMPTAA)

135 Gew.-Teile Trimethylolpropan (TMP) und 464 Gew.-Teile Methylaceoacetat wurden gemischt und auf 120°C erhitzt und dann 3 bis 4 h auf 160°C erhitzt, wobei das gebildete Methanol abdestilliert wurde. Nach Beendigung der Umesterung wurde die Mischung auf 80°C gekühlt. Danach wurde die Mischung unter Vakuum langsam auf 150°C erhitzt, wobei alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert wurden.

Beispiel VIII

Herstellung von Butandiol-diaceoacetat (BDDAA)

180 Gew.-Teile 1,4-Butandiol und 700 Gew.-Teile tert. Butylaceoacetat wurden gemischt und auf 100°C erhitzt. Die Reaktion setzte ein, wobei das gebildete tert. Butanol abdestilliert wurde. Die Reaktionsmischung wurde auf 150°C erhitzt. Bei Beendigung der Reaktion wurde die Mischung auf 50°C gekühlt. Danach wurde die Mischung unter Vakuum langsam auf 150°C erhitzt, wobei alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert wurden.

Beispiele XI bis XII und Vergleichsbeispiele A und B

Überzugsherstellung

Das Polymer und das Vernetzungsmittel, in nachstehender Tabelle 1 beschrieben, wurden in äquimolarem Verhältnis 1/2 h bei Raumtemperatur gemischt (siehe Tabelle 1). Die erhaltenen Mischungen wurden unter Verwendung eines Applikators auf Glas aufgebracht, wobei die Dicke der nassen Schicht 50 µm betrug.

Tabelle 1

	Polymer	Vernetzungs-	Mischung
Beispiel XI	27 Gew.-Teile Polymer von Beispiel IV	6 Gew.-Teile TMPTAA von Beispiel VII	IX
Beispiel A	27 Gew.-Teile Polymer von Beispiel IV	6,8 Gew.-Teile Desmodur N*	A
Beispiel X	30 Gew.-Teile Polymer von Beispiel V	6 Gew.-Teile TMPTAA von Beispiel VII	X

Fortsetzung Tabelle 1

	Polymer	Vernetzungs-	Mischung
Beispiel B	30 Gew.-Teile Polymer von Beispiel V	7 Gew.-Teile Desmodur N*	B
Beispiel XI	28 Gew.-Teile Polymer von Beispiel VI	4 Gew.-Teile TMPTAA von Beispiel VII	XI
Beispiel XII	31 Gew.-Teile Polymer von Beispiel VI	4 Gew.-Teile BDDAA von Beispiel VIII	XII

* Desmodur N (Bayer AG) ist eine Isocyanat enthaltende Verbindung.

Nach 4 Tagen wurden die Härte (gemäß König, DIN 53517) und die chemische Beständigkeit (unter Verwendung einer Butylacetat/Äthylacetatmischung) der obigen Mischungen bestimmt.

Mischung	Härte	Chemische Beständigkeit
IX	60	5*
A	86	5*
X	107	5*
B	122	5*
XI	205	5*
XII	186	5*

* 5 = sehr gut

Diese Beispiele zeigen, daß die Verwendung von TMPTAA und BDDAA als Vernetzungsmittel anstelle der Verwendung einer isocyanathaltigen Verbindung zu guten Produkten führt.