

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juni 2007 (14.06.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/065707 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/32 (2006.01) **C09D 175/04** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/011851

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Dezember 2006 (08.12.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 058 891.3
9. Dezember 2005 (09.12.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BASF COATINGS AG** [DE/DE]; Glasuritstr. 1,
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **POPPE, Andreas**
[DE/DE]; Zum Alsterbach 10, 48324 Sendenhorst (DE).
WESTHOFF, Elke [DE/DE]; Karl-Wagenfeld-Str. 8,
48565 Steinfurt (DE). **HESENER, Simone** [DE/DE];
Hummelbrink 4a, 48165 Münster (DE).

(74) Anwalt: **LEIFERT & STEFFAN**; Burgplatz 21-22,
40213 Düsseldorf (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIQUID THERMALLY HARDENING MIXTURES METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGE, THERMISCH HÄRTBARE GEMISCHE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND
IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to liquid thermally hardening mixtures comprising: A) low-molecular weight polyols with at least three hydroxyl groups and a hydroxy group content corresponding to a theoretical OH-number of 800 to 1,900 mg KOH/g, B) compounds selected from the group of cyclic and acyclic C₉ - C₁₆ alkanes, functionalised with hydroxy groups or hydroxy groups and at least one thiol group and C) low molecular weight or oligomeric compounds with reactive functional groups (c1) complementary to hydroxy and thiol groups, methods for production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Flüssige, thermisch härtbare Gemische, enthaltend: A) niedermolekulare Polyole mit mindestens drei Hydroxylgruppen und einem Hydroxylgruppengehalt entsprechend einer theoretischen OH-Zahl von 800 bis 1 900 mg KOH/g, B) Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus die cyclischen und acyclischen C₉-C₁₆-Alkanen, die mit Hydroxyl- oder Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppen funktionalisiert sind, und C) niedermolekulare oder ohgomere Verbindungen mit zu Hydroxylgruppen und Thiolgruppen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (c1), Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

WO 2007/065707 A2

Flüssige, thermisch härtbare Gemische, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Gebiet der Erfindung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, flüssige, thermisch härtbare Gemische. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung flüssiger, thermisch härtbarer Gemische. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, flüssigen, thermisch härtbaren Gemische und der nach dem neuen Verfahren

10 hergestellten, flüssigen, thermisch härtbaren Gemische.

Stand der Technik

15

Thermisch härtbare Gemische, insbesondere Beschichtungsstoffe, speziell Klarlacke, die Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus cyclischen und acyclischen C₉-C₁₆-Alkanen, die mit mindestens zwei Hydroxyl- oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe funktionalisiert sind, enthalten, sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 198 09 643 A1 und DE 199 40 855 A1 bekannt. Die bekannten thermisch härtbaren Beschichtungsstoffe enthalten obligatorisch mindestens ein polymeres

20 Bindemittel. So beschreibt beispielsweise die DE 199 38 758 A1 in Beispiel 1 die Herstellung eines Polyesters, der als polymeres Bindemittel in Klarlackbeschichtungsstoffen eingesetzt wird. Um die bekannten Beschichtungsstoffe handhaben, insbesondere applizieren, zu können, ist es notwendig, ihnen vergleichsweise große Mengen an organischen Lösemitteln zuzusetzen. Zwar bewirken die Verbindungen als Reaktivverdünner in dieser Hinsicht eine

25 Verbesserung, weil die Viskosität der bekannten Beschichtungsstoffe im Vergleich zu der Viskosität der von diesen Verbindungen freien Beschichtungsstoffe signifikant niedriger ist, indes reicht dieser Effekt nicht aus, um handhabare, insbesondere applizierbare, thermisch härtbare Gemische, insbesondere Beschichtungsstoffe, speziell Klarlacke, bereitzustellen, die einen Festkörper bei der Applikation > 80 Gew.-% haben.

30

Aufgabe der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue, flüssige, thermisch härtbare Gemische bereitzustellen, die auch bei einem filmbildenden Festkörper von bis zu 100 Gew.-% eine niedrige Viskosität aufweisen, sodass sie problemlos verarbeitet und gehandhabt, insbesondere appliziert, werden können.

35

Die neuen, flüssigen, thermisch härtbaren Gemische sollen hervorragend für die Herstellung neuer duroplastischer Materialien geeignet sein.

Insbesondere sollen sie sich hervorragend als neue Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie als neue Vorstufen für Formteile und Folien für die Herstellung neuer duroplastischer Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen sowie Formteile und Folien eignen.

Speziell die neuen Beschichtungsstoffe sollen hervorragend als Primer, Grundierungen, Füller, Basislacke, Unidecklacke und Klarlacke zur Herstellung neuer ein- oder mehrschichtiger Primer-Lackierungen, Korrosionsschutzschichten, Steinschlagschutzgrundierungen, Füllerlackierungen, Basislackierungen, Unidecklackierungen und Klarlackierungen verwendet werden können.

Vor allem aber sollen die neuen Klarlacke hervorragend für die Herstellung neuer, ein- oder mehrschichtiger Klarlackierungen im Rahmen neuer, farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, insbesondere von neuen Mehrschichtlackierungen, die mit Hilfe von Nass-in-nass-Verfahren hergestellt werden, geeignet sein.

Die neuen Klarlackierungen sollen einen sehr guten Verlauf, einen hohen Glanz, einen niedrigen Haze, eine hohe Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI), sowie eine hohe Chemikalienbeständigkeit, Schweißwasserbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit und Kratzfestigkeit haben. Außerdem sollen sie frei von Lackstörungen wie Stippen, Krater, Kocher, Nadelstiche und Pickel sein.

25

Erfindungsgemäße Lösung

Demgemäß wurden die neuen, flüssigen, thermisch härtbaren Gemische gefunden, die

(A) mindestens ein niedermolekulares Polyol mit mindestens drei Hydroxylgruppen und einem Hydroxylgruppengehalt entsprechend einer theoretischen OH-Zahl von 800 bis 1.900 mg KOH/g,

(B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus die cyclischen und acyclischen C₉-C₁₆-Alkanen, die mit mindestens zwei Hydroxyl- oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe funktionalisiert sind, und

(C) mindestens eine niedermolekulare oder oligomere Verbindung mit mindestens zwei zu Hydroxylgruppen und Thiolgruppen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (c1)

5
enthalten und die im Folgenden als »erfindungsgemäße Gemische« bezeichnet werden.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische gefunden, bei dem man

10
(1) mindestens ein Polyol (A) mit mindestens einer Verbindung (B) vermischt, sodass eine molekulardisperse Lösung oder eine feinteilige Dispersion (I) resultiert, und

(2) die Lösung oder Dispersion (I) mit mindestens einer Komponente (II), die mindestens
15 eine Verbindung (C) enthält oder hieraus besteht, vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert

und das im Folgenden als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet wird.

20 Nicht zuletzt wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische und der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Gemische für die Herstellung neuer duroplastischer Materialien gefunden, was im Folgenden als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

25 Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Vorteile der Erfindung

30 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Gemische, des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Verwendung gelöst werden konnte.

35 Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen Gemische auch bei einem filmbildenden Festkörper von bis zu 100 Gew.-% eine niedrige Viskosität aufwiesen, sodass sie problemlos verarbeitet und gehandhabt, insbesondere appliziert, werden konnten.

Die erfindungsgemäßen Gemische waren hervorragend für die Herstellung neuer duroplastischer Materialien geeignet.

Insbesondere eigneten sie sich hervorragend als neue Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie als neue Vorstufen für Formteile und Folien für die Herstellung neuer duroplastischer Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen sowie Formteile und Folien.

Speziell die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe konnten hervorragend als neue Primer, Grundierungen, Füller, Basislacke, Unidecklacke und Klarlacke zur Herstellung neuer, ein- oder mehrschichtiger Primer-Lackierungen, Korrosionsschutzschichten, Steinschlagschutzgrundierungen, Füllerlackierungen, Basislackierungen, Unidecklackierungen und Klarlackierungen verwendet werden.

Vor allem aber waren die erfindungsgemäßen Klarlacke hervorragend für die Herstellung neuer, ein- oder mehrschichtiger Klarlackierungen im Rahmen neuer, farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, insbesondere neuer Mehrschichtlackierungen, die mit Hilfe von Nass-in-nass-Verfahren hergestellt werden, geeignet.

Die erfindungsgemäßen Klarlackierungen wiesen einen sehr guten Verlauf, einen hohen Glanz, einen niedrigen Haze, eine hohe Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI), sowie eine hohe Chemikalienbeständigkeit, Schweißwasserbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit und Kratzfestigkeit auf. Außerdem waren sie frei von Lackstörungen wie Trübungen, Hell-Dunkel-Schattierungen (Wolken), Stippen, Krater, Kocher, Nadelstiche und Pickel.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet niedermolekular, dass die betreffenden Verbindungen ein zahlenmittleres Molekulargewicht < 1.500 Dalton haben.

Oligomer bedeutet, dass die betreffenden Verbindungen aus 3 bis 10 niedermolekularen Struktureinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise haben sie ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 10.000 Dalton, bevorzugt 1.000 bis 5.000 Dalton und insbesondere 1.500 bis 4.500 Dalton.

Polymer bedeutet, dass die betreffenden Verbindungen aus mehr als 10 niedermolekularen Struktureinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise haben sie ein zahlenmittleres

Molekulargewicht von 1.000 bis 100.000 Dalton, bevorzugt 1.500 bis 50.000 Dalton und insbesondere 2.000 bis 20.000 Dalton.

Der filmbildende Festkörper ist die Summe all der Bestandteile eines thermisch härtbaren
5 Gemischs, die bei dessen Härtung das duroplastische Material bilden.

Der erste erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Gemischs ist mindestens ein, insbesondere ein, niedermolekulares Polyol (A) mit mindestens drei, insbesondere drei, Hydroxylgruppen und einem Hydroxylgruppengehalt entsprechend einer
10 theoretischen OH-Zahl von 800 bis 1.900 mg KOH/g.

Als Polyole (A) kommen alle Polyole in Betracht, die dieses Eigenschaftsprofil aufweisen.

Vorzugsweise wird das Polyol (A) aus der Gruppe, bestehend aus Triolen, Tetrolen, Pentiten
15 und Hexiten ausgewählt.

Bevorzugt wird das Polyol (A) aus der Gruppe, bestehend aus Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glyzerin, Erythrit, Threit, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Homopentaerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcit und Inosit, ausgewählt.
20

Insbesondere wird Trimethylolpropan verwendet.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Gemischs an der Verbindung (A) kann breit variieren und daher den Erfordernissen des Einzelfalls hervorragend angepasst werden.
25 Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 25 Gew.-% und insbesondere 3 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf den filmbildenden Festkörper des erfindungsgemäßen Gemischs.

Der zweite wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Gemischs ist mindestens eine
30 Verbindung (B), die aus der Gruppe, bestehend aus cyclischen und acyclischen C₉-C₁₆-Alkanen, die mit mindestens zwei Hydroxyl- oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe, vorzugsweisen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, insbesondere mit zwei Hydroxylgruppen, funktionalisiert sind.

35 Als C₉-C₁₆-Alkane, von denen sich die Verbindungen (B) ableiten, kommen im Grunde alle linearen und verzweigten, vorzugsweise verzweigten, Alkane mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen in Betracht.

Vorzugsweise werden die C₉-C₁₆-Alkane, von denen sich die Verbindungen (B) ableiten, aus der Gruppe, bestehend aus 2-Methyloctan, 4-Methyloctan, 2,3-Dimethyl-heptan, 3,4-Dimethyl-heptan, 2,6-Dimethyl-heptan, 3,5-Dimethyl-heptan, 2-Methyl-4-ethyl-hexan, Isopropyl-cyclohexan, 4-Ethyloctan, 2,3,4,5-Tetramethyl-hexan, 2,3-Diethyl-hexan 1-Methyl-2-n-propyl-cyclohexan, 2,4,5,6-Tetramethyl-heptan, 3-Methyl-6-ethyl-octan, 1'-Ethyl-butyl-cyclohexan, stellungsisomere Diethyloctane 3,4-Dimethyl-5-ethyl-nonan, 4,6-Dimethyl-5-ethyl-nonan, 3,4-Dimethyl-7-ethyl-decan, 3,6-Diethyl-undecan, 3,6-Dimethyl-9-ethyl-undecan, 3,7-Diethyl-dodecan und 4-Ethyl-6-isopropyl-undecan, ausgewählt.

Bevorzugt sind die C₉-C₁₆-Alkane stellungsisomere Diethyloctane.

Bevorzugte Verbindungen (B) sind demnach die stellungsisomeren Diethyloctandiole, besonders bevorzugt diejenigen, die lineare C₈-Kohlenstoffketten enthalten.

Dabei kann die C₈-Kohlenstoffkette bezüglich der beiden Ethylgruppen das Substitutionsmuster 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 3,4, 3,5, 3,6 oder 4,5 aufweisen.

Desgleichen kann die C₈-Kohlenstoffkette bezüglich der beiden Hydroxylgruppen das Substitutionsmuster 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 4,5, 4,6, 4,8, 5,6, 5,7, 5,8, 6,7, 6,8 oder 7,8 aufweisen.

Vorzugsweise werden die Diethyloctandiole (B) aus der Gruppe, bestehend aus

2,3-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

2,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

2,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

2,6-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

5 2,7-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

10 3,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

15 3,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

20 3,6-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol und

4,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5-, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6-, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

25 ausgewählt.

Bevorzugt stehen die beiden Ethylgruppen in 2,4-Stellung.

Bevorzugt stehen die beiden Hydroxylgruppen in 1,5-Stellung.

30

Insbesondere wird als Verbindung (B) 2,4-Diethyloctan-1,5-diol verwendet.

Die stellungsisomeren Diethyloctandiole (B) sind an sich bekannte Verbindungen und können nach üblichen und bekannten Synthesemethoden der Organischen Chemie wie die basenkatalysierte Aldolkondensation hergestellt werden oder sie fallen als Nebenprodukte chemischer Großsynthesen wie der Herstellung von 2-Ethyl-hexanol an.

35

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Gemischs an Verbindungen (B) kann breit variieren und kann daher hervorragend an die Erfordernisse des Einzelfalls angepasst werden. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf den filmbildenden Festkörper des erfindungsgemäßen Gemischs.

Der dritte wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Gemischs ist mindestens eine Verbindung (C). Vorzugsweise werden mindestens zwei, insbesondere zwei, Verbindungen (C) verwendet.

Die Verbindung (C) ist niedermolekular oder oligomer und enthält mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, zu Hydroxylgruppen und Thiolgruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, komplementäre reaktive funktionelle Gruppen (c1).

Vorzugsweise werden die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (c1) aus der Gruppe, bestehend aus Carboxyl-, Anhydrid-, Epoxy-, blockierten und unblockierten Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Silan-, Carbonat-, und beta-Hydroxyalkylamidgruppen, ausgewählt.

Bevorzugt werden die Gruppen (c1) aus der Gruppe, bestehend aus blockierten und unblockierten Isocyanatgruppen, Urethangruppen, Methylolgruppen und Methylolethergruppen, ausgewählt.

Besonders bevorzugt die Verbindungen (C) aus der Gruppe, bestehend aus blockierten und unblockierten Polyisocyanaten und Aminoharzen, ausgewählt.

Bei den ganz besonders bevorzugten Verbindungen (C) handelt es sich um übliche und bekannte Vernetzungsmittel (C), wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 09 643 A1, Seite 5, Zeile 17, bis Seite 6, Zeile 61, oder der deutschen Patentanmeldung DE 199 40 855 A1, Spalte 24, Zeile 33, bis Spalte 27, Zeile 24, bekannt sind.

Auch der Gehalt des erfindungsgemäßen Gemischs an den Verbindungen (C) kann sehr breit variieren, so dass er hervorragend an die Erfordernisse des Einzelfalls angepasst werden kann. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 85 Gew.-% und insbesondere 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf den filmbildenden Festkörper des erfindungsgemäßen Gemischs.

Das Äquivalentverhältnis

- von Hydroxylgruppen in den Polyolen (A) und den Verbindungen (B) oder
- 5 - von Hydroxylgruppen in den Polyolen (A) und den Hydroxylgruppen und Thiolgruppen in den Verbindungen (B)

zu

- 10 - den komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (c1) in den Verbindungen (C)

kann sehr breit variieren, so dass es hervorragend den Erfordernissen des Einzelfalls angepasst werden kann. Vorzugsweise liegt das Äquivalentverhältnis bei 1 : 3 bis 3 : 1, bevorzugt 1 : 2,5 bis 2,5 : 1, besonders bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 1,5 bis 1,5 : 1 und insbesondere 1 : 1,2 bis 1,2 : 1.

15

Werden Zusatzstoffe (D) verwendet, die ebenfalls Hydroxylgruppen und/oder Thiolgruppen enthalten, werden diese Gruppen bei der Einstellung des Äquivalentverhältnis berücksichtigt, so dass dieses bevorzugt innerhalb der vorstehend beschriebenen bevorzugten Bereiche bleibt.

20

Das erfindungsgemäße Gemisch kann noch mindestens einen Zusatzstoff (D) enthalten. Als Zusatzstoffe (D) kommen alle Stoffe in Betracht, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie den Vorstufen von Formteilen und Folien, insbesondere auf dem Gebiet der Beschichtungsstoffe, verwendet werden.

25

Vorzugsweise wird der Zusatzstoff (D) aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren polymeren und oligomeren Bindemitteln; organischen und anorganischen Lösemitteln; rückstandsfrei oder im Wesentlichen rückstandsfrei thermisch zersetzbaren Salzen; Neutralisationsmitteln; von den Verbindungen (A) und (B) verschiedenen, thermisch härtbaren Reaktivverdünnern; mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktivverdünnern; opaken und transparenten, farb- und/oder effektgebenden Pigmenten; molekulardispers löslichen Farbstoffen; opaken und transparenten Füllstoffen; Nanopartikeln; Lichtschutzmitteln; Antioxidantien; Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Entschäumern; Slipadditiven; Katalysatoren für die thermische Vernetzung; Polymerisationsinhibitoren; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Photoinitiatoren; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; Rheologiehilfsmitteln;

30

35

Flammschutzmitteln; Korrosionsinhibitoren; Haftvermittlern; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln; ausgewählt.

Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (D) sind aus den deutschen Patentanmeldungen

5

- DE 199 40 855 A1, Spalte 8, Zeile 36, bis Spalte 12, Zeile 42, Spalte 14, Zeile 48, bis Spalte 21, Zeile 20, bis Spalte 29, Zeile 45,
- DE 100 27 292 A1, Seite 3, Absatz [0021], bis Seite 5, Absatz [0040], Seite 5, Absatz
10 [0051], bis Seite 11, Absatz [0092], bis Seite 12, Absatz [0099],
- DE 199 30 665 A1, Seite 9, Zeilen 25 bis 34, und Seite 11, Zeile 32, bis Seite 13, Zeile 20,

15 sowie dem deutschen Patent

- DE 100 18 581 C1, Seite 4, Absätze [0033] bis [0038],

bekannt.

20

Es ist ein ganz besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Gemische, dass sie auch ohne physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare, polymere und oligomere Bindemittel (D) erfindungsgemäße duroplastische Materialien liefern, die hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften haben.

25

Werden die erfindungsgemäßen Gemische für die Herstellung von transparenten, insbesondere klaren, erfindungsgemäßen duroplastischen Materialien verwendet, enthalten sie keine opaken Zusatzstoffe (D).

30

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Gemischs an den Zusatzstoffen (D) kann breit variieren, so dass er optimal an den jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden kann. Vorzugsweise werden die Zusatzstoffe (D) in den üblichen und bekannten, wirksamen Mengen verwendet. Diese sind dem Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens geläufig, wobei ihm die Angaben in den vorstehend genannten deutschen

35

Patentanmeldungen als Richtschnur dienen können.

Der in dem erfindungsgemäßen Gemisch enthaltene filmbildende Festkörper kann breit variieren und daher den Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszwecks hervorragend angepasst werden. Es ist ein ganz besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Gemischs, dass es einen besonders hohen Gehalt an filmbildendem Festkörper aufweisen kann.

- 5 Vorzugsweise liegt der filmbildende Festkörper bei 30 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 100 Gew.-% und insbesondere 40 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf das erfindungsgemäße Gemisch.

Die Härtung der erfindungsgemäßen Gemische erfolgt thermisch.

10

Dabei kann es sich um die übliche und bekannte thermische Vernetzung über komplementäre reaktive funktionelle Gruppen und/oder autoreaktive funktionelle Gruppen, d. h. Gruppen, die "mit sich selbst", reagieren können, handeln. Ergänzend wird hierzu auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen. Beispiele
15 geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind aus der Patentanmeldung DE 100 42 152 A1, Seite 7, Absatz [0078], bis Seite 9, Absatz [0081], bekannt.

20

Die thermische Härtung kann durch die mit aktinischer Strahlung initiierte Härtung unterstützt werden. Hierbei erfolgt die Härtung über Gruppen, die Bindungen enthalten, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR) sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung, Alphastrahlung, Betastrahlung oder
25 Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, zu verstehen. Beispiele geeigneter, mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen sind aus der Patentanmeldung DE 100 42 152 A1, Seite 3, Absätze [0021] bis [0027], bekannt.

25

30

Die thermische Härtung oder die Dual-Cure-Härtung kann auch noch durch die physikalische Härtung unterstützt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff »physikalische Härtung« die Härtung einer Schicht aus einem erfindungsgemäßen Gemisch durch Verfilmung, wobei die Verknüpfung innerhalb der Schicht über Schlaufenbildung der Polymermoleküle der vorhandenen Bindemittel erfolgt. Oder aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg
35 Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 und 275).

35

Die erfindungsgemäßen Gemische können von organischen Lösemitteln und Wasser frei sein, d. h., so genannte 100%-Systeme sein. Sie können in organischen Lösemitteln und/oder Wasser gelöste oder dispergierte, d. h. suspendierte oder emulgierte Systeme sein. Dabei können sie der Einkomponentensysteme sein, in denen die Bestandteile (A) und (B) und die Verbindungen (C) nebeneinander vorliegen, oder Zwei- oder Mehrkomponentensysteme, in denen die Bestandteile (A) und (B) einerseits und die Verbindungen (C) andererseits bis kurz vor der Applikation getrennt voneinander vorliegen.

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Gemische 100%-Systeme oder in organischen Lösemitteln gelöste Systeme.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Gemische nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, indem man

- (1) mindestens ein Polyol (A) mit mindestens einer Verbindung (B) vermischt, sodass eine molekulardisperse Lösung oder eine feinteilige Dispersion (I) resultiert, und
- (2) die Lösung oder Dispersion (I) mit mindestens einer Komponente (II), die mindestens eine Verbindung (C) enthält oder hieraus besteht, vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert.

Bevorzugt wird dabei im Verfahrensschritt (1) und/oder im Verfahrensschritt (2) und/oder nach dem Verfahrensschritt (1) und/oder nach dem Verfahrensschritt (2) mindestens ein Zusatzstoff (D), vorzugsweise ein Netzmittel (D), insbesondere ein nicht ionisches Tensid (D) (vgl. Römpf Online 2005, »Niotensid«), zugesetzt.

Insbesondere wird das Netzmittel (D) im Verfahrensschritt (1) zugesetzt.

Bevorzugt werden dabei die üblichen und bekannten Mischverfahren und Vorrichtungen wie Ultraschallbäder, Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer gegebenenfalls unter Ausschluss von aktinischer Strahlung, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Gemische dienen im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung der Herstellung der erfindungsgemäßen duroplastischen Materialien.

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung dienen die erfindungsgemäßen Gemische vorzugsweise als erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie als erfindungsgemäße Vorstufen von Formteilen und Folien, insbesondere Beschichtungsstoffe, der Herstellung von erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen sowie von Formteilen und Folien, insbesondere Beschichtungen.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe als Elektrotauchlacke, Primerschichten, Füller oder Steinschlagschutzgrundierungen, Basislacke, Unidecklacke und Klarlacke zur Herstellung von Elektrotauchlackierungen, Primerlackierungen, Füllerlackierungen oder Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen, Unidecklackierungen und Klarlackierungen verwendet. Diese Lackierungen können einschichtig oder mehrschichtig sein. Ganz besonders bevorzugt sind sie mehrschichtig und können dabei mindestens zwei Lackierungen, insbesondere mindestens eine Elektrotauchlackierung, mindestens eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung sowie mindestens eine Basislackierung und mindestens eine Klarlackierung oder mindestens eine Unidecklackierung umfassen. Besonders bevorzugt umfassen die Mehrschichtlackierungen mindestens eine Basislackierung und mindestens eine Klarlackierung.

Von besonderem Vorteil ist es, die Klarlackierung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen aus den erfindungsgemäßen Gemischen herzustellen. Bei den Klarlackierungen handelt es sich um die äußerste Schicht der Mehrschichtlackierungen, die wesentlich den optischen Gesamteindruck (Appearance) bestimmt und die farb- und/oder effektgebenden Basislackierungen vor mechanischer und chemischer Schädigung und Schädigung durch Strahlung schützt. Die erfindungsgemäßen Klarlackierungen erweisen sich dabei

- als besonders unempfindlich gegenüber mechanischer Beanspruchung wie Zug, Dehnung, Schläge, Zerkratzen oder Abrieb,
- als besonders resistent gegenüber Feuchtigkeit (z. B. in Form von Wasserdampf), Lösemitteln und verdünnten Chemikalien und
- als besonders beständig gegenüber Umwelteinflüssen wie Temperaturschwankungen und UV-Strahlung und weisen
- einen hohen Glanz und
- eine gute Haftung auf unterschiedlichsten Substraten auf.

Nicht zuletzt weisen sie nach ihrer Herstellung keine Vergilbung auf.

Je nach Verwendungszweck werden die erfindungsgemäßen Gemische auf übliche und bekannte temporäre oder permanente Substrate appliziert.

5

Vorzugsweise werden für die Herstellung von erfindungsgemäßen Folien und Formteilen übliche und bekannte temporäre Substrate verwendet, wie Metall- und Kunststoffbänder oder Hohlkörper aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder Keramik, die leicht entfernt werden können, ohne dass die erfindungsgemäßen Folien und Formteile beschädigt werden.

10

Werden die erfindungsgemäßen Gemische für die Herstellung von Beschichtungen, Klebstoffen und Dichtungen verwendet, werden permanente Substrate eingesetzt.

Bevorzugt handelt es sich bei den Substraten um

15

- mit Muskelkraft, Heißluft oder Wind betriebenen Fortbewegungsmittel zu Lande, zu Wasser oder zur Luft, wie Fahrräder, Draisinen, Ruderboote, Segelboote, Heißluftballons, Gasballons oder Segelflugzeuge, sowie Teilen hiervon,
- mit Motorkraft betriebenen Fortbewegungsmittel zu Lande, zu Wasser oder zur Luft, wie Motorräder, Nutzfahrzeuge oder Kraftfahrzeuge, insbesondere PKW, Über- oder Unterwasserschiffe oder Flugzeuge, sowie Teile hiervon,
- stationäre Schwimmkörper, wie Bojen oder Teilen von Hafenanlagen
- Bauwerke im Innen- und Außenbereich,
- Türen, Fenstern und Möbel und
- Glashohlkörper,
- industrielle Kleinteile, wie Schrauben, Mutter, Randkappen oder Felgen,
- Behälter, wie Coils, Container oder Emballagen,
- elektrotechnische Bauteile, wie elektronische Wickelgüter, beispielsweise Spulen,
- optische Bauteile,
- mechanische Bauteile und
- weiße Ware, wie Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren.

25

30

Die erfindungsgemäßen Folien und Formteile können ebenfalls als Substrate dienen.

35

Insbesondere handelt es sich bei den Substraten um Automobilkarosserien und Teile hiervon. Die erfindungsgemäßen Gemische bzw. die hieraus hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen dienen dabei vorzugsweise der Erstlackierung der

Automobilkarosserien (OEM) oder der Reparaturlackierung von erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Erstlackierungen. Die erfindungsgemäßen Erstlackierungen, insbesondere diejenigen, die eine erfindungsgemäße Klarlackierung enthalten, haben eine hervorragende Überlackierbarkeit. Die erfindungsgemäßen Reparaturlackierungen haften
5 hervorragend auf den erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Erstlackierungen.

Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Gemische keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten, für das jeweilige Gemisch geeigneten Applikationsmethoden, wie z.B. Elektrotauchlackieren, Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen,
10 Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt.

Bei der Applikation empfiehlt es sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu arbeiten, wenn die erfindungsgemäßen Gemische zusätzlich mit aktinischer Strahlung
15 härter sind.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen können Nass-in-nass-Verfahren und Aufbauten angewandt werden, wie sie beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 30 067 A 1, Seite 15, Zeile 23, bis Seite 16, Zeile 36, oder DE
20 199 40 855 A1, Spalte 30, Zeile 39, bis Spalte 31, Zeile 48, und Spalte 32, Zeilen 15 bis 29, bekannt sind. Es ist ein ganz wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung, dass im Grunde sämtliche Schichten der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen aus den erfindungsgemäßen Gemischen hergestellt werden können.

Die Härtung der erfindungsgemäßen Gemische erfolgt im Allgemeinen nach einer gewissen Ruhezeit oder Abluftzeit. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1min bis 1 h und insbesondere 1 bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der applizierten erfindungsgemäßen Gemische und zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie gegebenenfalls vorhandenem Lösemittel. Die Ablüftung kann
30 durch eine erhöhte Temperatur, die zu einer Härtung noch nicht ausreicht, und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchtigkeit beschleunigt werden.

Die thermische Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Gemische erfolgt beispielsweise mit Hilfe eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie
35 heiße Luft, erhitztes Öl oder erhitzte Walzen, oder von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR). Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer

Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C.

Die thermische Härtung der erfindungsgemäßen Gemische kann auch unter weitgehendem
5 oder vollständigem Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt der Sauerstoff als weitgehend ausgeschlossen, wenn seine Konzentration an der Oberfläche der applizierten erfindungsgemäßen Gemische < 21 Vol.-%, vorzugsweise < 18 Vol.-%, bevorzugt < 16 Vol.-%, besonders bevorzugt 14
10 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt 10 Vol.-% und insbesondere < 6 Vol.-% beträgt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt der Sauerstoff als vollständig ausgeschlossen, wenn seine Konzentration an der Oberfläche unter der Nachweisgrenze der üblichen und bekannten Nachweismethoden liegt.

15 Bevorzugt ist die Konzentration des Sauerstoffs $\geq 0,001$ Vol.-%, besonders bevorzugt $\geq 0,01$ Vol.-%, ganz besonders bevorzugt $\geq 0,1$ Vol.-% und insbesondere $\geq 0,5$ Vol.-%.

Die gewünschten Konzentrationen des Sauerstoffs können durch die in dem deutschen
20 Patent DE 101 30 972 C1, Seite 6, Absätze [0047] bis [0052], beschriebenen Maßnahmen oder durch das Auflegen von Folien eingestellt werden.

Die Härtung mit aktinischer Strahlung kann mit Hilfe der üblichen und bekannten Vorrichtungen und Verfahren, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE
25 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, der deutschen Patentanmeldung DE 102 02 565 A1, Seite 9, Absatz [0092], bis Seite 10, Absatz [0106], der deutschen Patentanmeldung DE 103 16 890 A1, Seite 17, Absätze [0128] bis [0130], in der internationalen Patentanmeldung WO 94/11123, Seite 2, Zeilen 35, bis Seite 3, Zeile 6, Seite 3, Zeilen 10 bis 15, und Seite 8, Zeilen 1 bis 14, oder dem amerikanischen Patent US 6,743,466 B2, Spalte 6, Zeile 53, bis
30 Spalte 7, Zeile 14, beschrieben werden, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen duroplastischen Materialien, insbesondere die erfindungsgemäßen Folien, Formteile, Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen eignen sich hervorragend für das Beschichten, Verkleben, Abdichten, Umhüllen und Verpacken der vorstehend
35 beschriebenen Substrate.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Substrate, die mit erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichtet, mit erfindungsgemäßen Klebschichten verklebt, mit erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet und/oder mit erfindungsgemäßen Folien und/oder Formteilen umhüllt oder verpackt sind, weisen hervorragende Gebrauchseigenschaften verbunden mit einer besonders langen Gebrauchsdauer auf.

Beispiele

Beispiel 1

Die Herstellung des Klarlacks 1

2 Gewichtsteile Ethylethoxypropionat, 5 Gewichtsteile 2,4-Diethyloctan-1,5-diol, 2,8 Gewichtsteile Trimethylolpropan und 0,2 Gewichtsteile Triton® X 100 (nicht ionisches Tensid der Firma Fluka) wurden miteinander vermischt und während 10 Minuten bei 55°C mit Ultraschall homogenisiert. Es resultierte eine klare, lagerstabile Lösung (A/B), die auch nach einer Lagerung während 35 Tagen bei 40°C keine Viskositätsänderung zeigte.

Die Verbindung (C1) (blockiertes Polyisocyanat) wurde hergestellt, in dem man 46,6 Gewichtsteile Basonat® HI 100 (Polyisocyanat auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat der Firma BASF AG), gelöst in 30 Gewichtsteilen Ethylethoxypropionat, mit 23,4 Gewichtsteilen 3,5-Dimethylpyrazol während vier Stunden bei 50°C umsetzte. Hiernach waren keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar.

Zur Herstellung des Klarlacks 1 wurden 25 Gewichtsteile der Lösung (A/B) und 16,6 Gewichtsteile TACT (Tris(alkoxycarbonylamino)triazin; vgl. DE 199 40 855 A1, Spalte 26, Zeilen 27 bis 53, insbesondere Zeilen 49 bis 53; Verbindung C2) miteinander vermischt. Die resultierende Mischung wurde während einer Stunde auf 70°C erhitzt, so dass sich eine klare Lösung bildete. Zur dieser Lösung wurden 57,5 Gewichtsteile der Lösung des blockierten Polyisocyanats (C1), 0,2 Gewichtsteile Byk® 302 (handelsübliches Additiv der Firma Byk Chemie) und 0,7 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat hinzu gegeben. Anschließend wurde die resultierende Mischung homogenisiert.

Der resultierende Klarlack 1 war völlig klar. Auch nach mehreren Wochen der Lagerung bei 40°C waren keine Trübungen oder Schlieren oder eine Phasentrennung zu beobachten. Er war hervorragend für die Herstellung von Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen geeignet.

Beispiel 2

Die Herstellung einer schwarzen Mehrschichtlackierung mit einer Klarlackierung 1

5

Als Prüfbleche wurden Stahlbleche verwendet, die mit einer üblichen und bekannten, kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotauchlackierung beschichtet worden waren. Auf die Elektrotauchlackierungen wurden jeweils eine Schicht aus einem üblichen und bekannten Wasserfüller der BASF Coatings AG eine Schicht aus einem üblichen und bekannten, schwarzen Wasserbasislack (»nachtschwarz« der Klarlack) der Firma BASF Coatings AG nass-in-nass appliziert. Nach ihrer Applikation wurden die Schichten jeweils eine 80°C während 10 Minuten vorgetrocknet.

15

Der Klarlack 1 des Beispiels 1 wurde auf die Prüfbleche appliziert. Anschließend wurden die resultierenden Klarlack-Nassschichten 1 gemeinsam mit der vorgetrockneten Wasserfüller-Schicht und der vorgetrockneten Wasserbasislack-Schicht bei 150°C während 23 Minuten eingebrannt. Die Trockenschichtdicke der resultierenden Klarlackierungen 1 lag bei 40 µm.

20

Die resultierenden Mehrschichtlackierungen wiesen einen hervorragenden optischen Gesamteindruck (Appearance) auf. Ihre Klarlackierungen 1 hatten einen hervorragenden Verlauf und waren frei von Störungen, wie Stippen, Krater, Hell/Dunkel-Schattierungen (Wolken), Pickel, Nadelstiche, Orangenhaut und Risse. Sie waren besonders klar und brillant.

25

Die Klarlackierungen 1 wiesen eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit auf: Im Gradientenofentest zeigten sich erste Schädigungen durch Schwefelsäure erst ab 43°C, durch NaOH erst ab 61°C, durch Pankreatin erst ab 37°C, durch Baumharz erst ab 58°C und durch destilliertes Wasser erst ab 45°C.

30

Sie waren auch kratzfest und ergab im Waschstraßensimulationstest nach Amtec Kistler (vgl. T. Klimmasch und T. Engbert, Technologietage, Köln, DFO, Berichtsband 32, Seite 59 bis 66, 1997) einen Restglanz nach der Reinigung mit Waschbenzin von 58 Einheiten.

Patentansprüche

1. Flüssige, thermisch härtbare Gemische, enthaltend

- 5 (A) mindestens ein niedermolekulares Polyol mit mindestens drei Hydroxylgruppen und einem Hydroxylgruppengehalt entsprechend einer theoretischen OH-Zahl von 800 bis 1.900 mg KOH/g,
- 10 (B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus cyclischen und acyclischen C₉-C₁₆-Alkanen, die mit mindestens zwei Hydroxyl- oder mindestens einer Hydroxyl- und mindestens einer Thiolgruppe funktionalisiert sind, und
- 15 (C) mindestens eine niedermolekulare oder oligomere Verbindung mit mindestens zwei zu Hydroxylgruppen und Thiolgruppen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (c1),

dadurch gekennzeichnet, dass die flüssigen, thermisch härtbaren Gemische Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen sind.

20

2. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Zusatzstoff (D) enthalten.

- 25 3. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff (D) aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren polymeren und oligomeren Bindemitteln; organischen und anorganischen Lösemitteln; rückstandsfrei oder im Wesentlichen rückstandsfrei thermisch zersetzbaren Salzen; Neutralisationsmitteln; von den Verbindungen (A) und (B) verschiedenen, thermisch härtbaren Reaktivverdünnern;
- 30 mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktivverdünnern; opaken und transparenten, farb- und/oder effektgebenden Pigmenten; molekulardispers löslichen Farbstoffen; opaken und transparenten Füllstoffen; Nanopartikeln; Lichtschutzmitteln; Antioxidantien; Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Entschäumern; Slipadditiven; Katalysatoren für die thermische Vernetzung;
- 35 Polymerisationsinhibitoren; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Photoinitiatoren; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; Rheologiehilfsmitteln; Flammenschutzmitteln;

Korrosionsinhibitoren; Haftvermittlern; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln; ausgewählt ist.

4. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol (A) aus der Gruppe, bestehend aus Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Threit, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Homopentaerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcit und Inosit, ausgewählt ist.
5. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol (A) Trimethylolpropan ist.
6. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (B) Diole sind.
7. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die C₉-C₁₆-Alkane, von denen die Verbindungen (B) abgeleitet sind, aus der Gruppe, bestehend aus 2-Methyloctan, 4-Methyloctan, 2,3-Dimethyl-heptan, 3,4-Dimethyl-heptan, 2,6-Dimethyl-heptan, 3,5-Dimethyl-heptan, 2-Methyl-4-ethyl-hexan, Isopropyl-cyclohexan, 4-Ethyloctan, 2,3,4,5-Tetramethyl-hexan, 2,3-Diethyl-hexan 1-Methyl-2-n-propyl-cyclohexan, 2,4,5,6-Tetramethyl-heptan, 3-Methyl-6-ethyl-octan, 1'-Ethyl-butyl-cyclohexan, stellungsisomere Diethyloctane 3,4-Dimethyl-5-ethyl-nonan, 4,6-Dimethyl-5-ethyl-nonan, 3,4-Dimethyl-7-ethyl-decan, 3,6-Diethyl-undecan, 3,6-Dimethyl-9-ethyl-undecan, 3,7-Diethyl-dodecan und 4-Ethyl-6-isopropyl-undecan, ausgewählt sind.
8. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die C₉-C₁₆-Alkane stellungsisomere Diethyloctane sind.
9. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (B) Diethyloctandiole sind.
10. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (B) lineare C₈-Kohlenstoffketten enthalten.

11. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die C₈-Kohlenstoffkette bezüglich der beiden Ethylgruppen das Substitutionsmuster 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 3,4, 3,5, 3,6 oder 4,5 aufweist.
- 5 12. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die C₈-Kohlenstoffkette bezüglich der beiden Hydroxylgruppen das Substitutionsmuster 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 4,5, 4,6, 4,8, 5,6, 5,7, 5,8, 6,7, 6,8 oder 7,8 aufweist.
- 10 13. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Diethyloctandiole (B) aus der Gruppe, bestehend aus
- 15 2,3-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,
- 20 2,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,
- 25 2,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,
- 30 2,6- Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,
- 35 2,7- Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,
- 3,4-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

3,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

5 3,6-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol und

10 4,5-Diethyloctan-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-, -1,7-, -1,8-, -2,3-, -2,4-, -2,5 -, -2,6-, -2,7-, -2,8-, -3,4-, -3,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8 -, -4,5-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,6 -, -5,7-, -5,8-, -6,7-, -6,8- und -7,8-diol,

ausgewählt sind.

15 14. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Ethylgruppen in 2,4-Stellung stehen.

15. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Hydroxylgruppen in 1,5-Stellung stehen.

20 16. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (B) 2,4-Diethyloctan-1,5-diol ist.

25 17. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (c1) aus der Gruppe, bestehend aus Carboxyl-, Anhydrid-, Epoxy-, blockierten und unblockierten Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Silan-, Carbonat-, und beta-Hydroxyalkylamidgruppen, ausgewählt sind.

30 18. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppen (c1) aus der Gruppe, bestehend aus blockierten und unblockierten Isocyanatgruppen, Urethangruppen, Methylolgruppen und Methylolethergruppen, ausgewählt sind.

35 19. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (C) aus der Gruppe, bestehend aus blockierten und unblockierten Polyisocyanaten und Aminoharzen ausgewählt sind.

20. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Polyol (A) in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den filmbildenden Festkörper eines thermisch härtbaren Gemischs, enthalten.
21. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindung (B) in einer Menge von 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den filmbildenden Festkörper eines thermisch härtbaren Gemischs, enthalten.
22. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Verbindung (C) in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf den filmbildenden Festkörper eines thermisch härtbaren Gemischs, enthalten.
23. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen in den Polyolen (A) und den Verbindungen (B) bzw. von Hydroxylgruppen in den Polyolen (A) und den Hydroxylgruppen und Thiolgruppen in den Verbindungen (B) zu den komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (c1) in den Verbindungen (C) bei 1 : 3 bis 3 : 1 liegt.
24. Flüssige, thermisch härtbare Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an filmbildendem Festkörper von 30 bis 100 Gew.-% haben.
25. Verfahren zur Herstellung der flüssigen, thermisch härtbaren Gemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (1) mindestens ein Polyol (A) mit mindestens einer Verbindung (B) KTP vermischt, sodass eine molekulardisperse Lösung oder eine feinteilige Dispersion (I) resultiert, und
- (2) die Lösung oder Dispersion (I) mit mindestens einer Komponente (II), die mindestens eine Verbindung (C) enthält oder hieraus besteht, vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt (1) und/oder im Verfahrensschritt (2) und/oder nach dem Verfahrensschritt (1) und/oder nach dem Verfahrensschritt (2) mindestens einen Zusatzstoff (D) zusetzt.
- 5 27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt (1) ein Netzmittel (D) zusetzt.
- 10 28. Verwendung der flüssigen, thermisch härtbaren Gemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24 und der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 25 bis 27 hergestellten, flüssigen, härtbaren Gemische zur Herstellung duroplastischer Materialien.
- 15 29. Verwendung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die duroplastischen Materialien Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen sowie Formteilen und Folien sind.
- 20 30. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe als Primer, Grundierungen, Füller, Basislacke, Unidecklacke und Klarlacke zur Herstellung ein- oder mehrschichtiger Primer-Lackierungen, Korrosionsschutzschichten, Steinschlagschutzgrundierungen, Füllerlackierungen, Basislackierungen, Unidecklackierungen und Klarlackierungen verwendet werden.
- 25 31. Verwendung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Klarlacke der Herstellung ein- oder mehrschichtiger Klarlackierungen im Rahmen farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen dienen.
- 30 32. Verwendung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen mit Hilfe von Nass-in-nass-Verfahren hergestellt werden.
- 35 33. Verwendung nach einem der Ansprüche 28 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe der Reparaturlackierung von Erstlackierungen dienen.
34. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Erstlackierungen auf Automobilkarosserien befinden.