



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 09 647 T3** 2008.02.21

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 133 536 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 09 647.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/27370**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 961 705.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/031194**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.11.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **02.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.09.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **16.07.2003**

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **15.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.02.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 5/04** (2006.01)
C09D 201/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
198837 24.11.1998 US

(73) Patentinhaber:
PPG Industries Ohio, Inc., Cleveland, Ohio, US

(74) Vertreter:
**Fleischer, Godemeyer, Kierdorf & Partner,
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT

(72) Erfinder:
**BARANCYK, V., Steven, Wexford, US; MAYO, A.,
Michael, Pittsburgh, US; RARDON, E., Daniel,
Gibsonia, US; BURGMAN, W., John, Gibsonia, US;
AUGER, L., Robert, Pittsburgh, US**

(54) Bezeichnung: **ZUSAMMENSETZUNGEN ENTHALTEND RHEOLOGIEVERÄNDERUNGSMITTEL UND FUNKTIONELLE GRUPPEN ENTHALTENDE POLYMERE**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die Rheologiemodifizierungsmittel enthalten. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung härtbare Zusammensetzungen, wie härtbare Beschichtungszusammensetzungen, die Rheologiemodifizierungsmittel in Verbindung mit bestimmten funktionellen Gruppen enthaltenden Polymeren zur besseren Verlaufssteuerung und besseren Bekämpfung von Abläufen enthalten.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Rheologiemodifizierungsmittel, die gemeinhin als Mittel gegen Abläufen bezeichnet werden, können eine wichtige Komponente einer härtbaren Zusammensetzung, insbesondere einer Beschichtungszusammensetzung, sein. Durch Steuern bzw. Bekämpfen von Verlauf und Abläufen der Beschichtung sorgen die Rheologiemodifizierungsmittel eine Abscheidung der Beschichtung mit ausreichender Dicke, um die notwendige Dauerhaftigkeit unter Beibehalten des gewünschten Aussehens, d.h. Glanz, Abbildungsschärfe (DOI) und Glattheit, zu verleihen.

[0003] Mittel gegen Abläufen, wie jene, beschrieben in US-Patent-Nrn. 4 311 622, 4 677 028 und 4 851 294, sind die Reaktionsprodukte eines Amins und eines Diisocyanats, gegebenenfalls umgesetzt in Gegenwart eines harzartigen Bindemittels. Diese Mittel gegen Abläufen sind typischerweise kristalliner Beschaffenheit und ihre Wirksamkeit ist von der Größe und Form der Kristalle, sowie deren Konzentration abhängig. Obwohl die vorstehend ausgewiesenen Literaturhinweise, die Verwendung dieser Rheologiemodifizierungsmittel in Beschichtungszusammensetzungen zur Bereitstellung verbesserter Ablaufbeständigkeit offenbaren, sind die mit diesen Beschichtungszusammensetzungen verbundenen Polymere meist hydroxylfunktionell.

[0004] Es wurde gefunden, dass der Einschluss eines Rheologiemodifizierungsmittels in Zusammensetzungen, insbesondere härtbaren Beschichtungszusammensetzungen, welches das Reaktionsprodukt eines Amins und eines Isocyanats in Verbindung mit einem Polymer mit Carbamat, Urethan und/oder aminfunktionalen Gruppen darstellt, einen größeren Thixotropiegrad und Ablaufbeständigkeit bereitstellt, der jenen überlegen ist, die durch den Einschluss des Rheologiemodifizierungsmittels mit einem Polymer mit hydroxylfunktionellen Gruppen bereitgestellt werden.

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0005] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Zusammensetzung bereitgestellt, enthaltend (a) ein Polymer, wie in Anspruch 1 definiert, enthaltend funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Carbamat, Urethan und/oder amidfunktionalen Gruppen; und (b) ein Rheologiemodifizierungsmittel, enthaltend das Reaktionsprodukt eines Amins und eines Isocyanats. Gegebenenfalls kann die Zusammensetzung der Erfindung ein Polymer (c) enthalten, das von dem Polymer (a) verschieden ist.

[0006] Bereitgestellt wird auch eine härtbare Zusammensetzung, enthaltend (a) ein Polymer, wie in Anspruch 1 definiert, mit anhängenden und/oder endständigen funktionellen Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Carbamat, Urethan und/oder amidfunktionalen Gruppen; (b) einem Rheologiemodifizierungsmittel, wie unmittelbar vorstehend beschrieben, und (d) einem Härtungsmittel mit funktionellen Gruppen, die mit den funktionellen Gruppen von (a) reaktionsfähig sind, mit der Maßgabe, dass der Gesamtharzfeststoffgehalt von Carbamat, Urethan und/oder amidgruppenenthaltendem Polymer in der härtbaren Zusammensetzung 5 bis 85 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Gesamtfeststoffe von der härtbaren Zusammensetzung, ist.

[0007] Anders als in den Arbeitsbeispielen oder woanders ausgewiesen, sind alle Zahlen, die Mengen der in der Beschreibung oder Ansprüchen verwendeten Bestandteile oder Reaktionsbedingungen ausdrücken, als in allen Fällen durch den Begriff „etwa“ modifiziert zu verstehen. Wenn hierin verwendet, schließt der Begriff „Polymer“ auch Oligomere ein.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG IM EINZELNEN

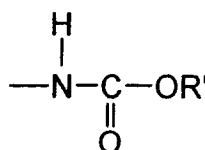
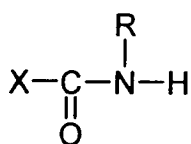
[0008] Wie vorstehend erwähnt, umfasst die erfindungsgemäße Zusammensetzung ein Polymer, das funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Carbamat, Urethan und/oder amidfunktionalen Gruppen, enthält. Das Polymer (a) ist ausgewählt aus Acrylpolymeren, Polyester-Polymeren, einschließlich Alkyden und Polyether-Polymeren. Acrylpolymere sind bevorzugt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Er-

findung enthält das Polymer (a) carbamatfunktionelle Gruppen. Zur Verwendung als das Polymer (a) geeignete Polymere sind jene, die eine Vielzahl von endständigen oder anhängenden Gruppen der Verbindungsstruktur enthalten:

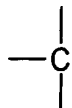
(I)

oder

(II)



worin X -O oder



darstellt,

und R H oder Alkyl mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen darstellt oder R an X gebunden ist, und Teil eines 5- oder 6-gliedrigen Rings bildet und R' eine aliphatische, cycloaliphatische, aromatische, Alkyl- oder Phenol-Verbindung, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome (für die aliphatischen) und 6 bis 18 Kohlenstoffatome (für die cycloaliphatischen, aromatischen, Alkyl- und Phenol-Verbindungen) enthält, darstellt. Das Polymer (a) hat im Durchschnitt mindestens zwei anhängende oder endständige Gruppen der Struktur (I) oder (II) pro Molekül. Vorzugsweise X = -O.

[0009] Geeignete Acrylpolymere sind Copolymere von einem oder mehreren Alkylestern von Acrylsäure oder Methacrylsäure und gegebenenfalls einem oder mehreren anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Geeignete Alkylester von Acryl- oder Methacrylsäure schließen (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurebutylester und (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester ein. Andere geeignete polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere schließen vinyl-aromatische Verbindungen, wie Styrol und Vinyltoluol; Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril; Vinyl und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid; Vinylester, wie Vinylacetat; und säurefunktionelle Monomere, wie Acryl- und Methacrylsäure, ein.

[0010] Hydroxylfunktionelle Monomere, wie Acrylsäurehydroxyethylester, Acrylsäurehydroxypropylester, Acrylsäurehydroxybutylester, Methacrylsäurehydroxyethylester und Methacrylsäurehydroxypropylester können mit den Acrylmonomeren copolymerisiert werden, um dem Acrylmaterial Hydroxylfunktionalität zu verleihen.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Acrylpolymer aus ethylenisch ungesättigten β -hydroxyesterfunktionellen Monomeren, wie jenen, abgeleitet von der Reaktion eines ethylenisch ungesättigten, säurefunktionellen Monomers, wie Monocarbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure und einer Epoxy-Verbindung, die nicht an der Polymerisation mit dem ungesättigten Säure-Monomer teilnimmt, hergestellt werden. Beispiele für solche Epoxy-Verbindungen sind Glycidylether und -ester. Geeignete Glycidylether schließen Glycidylether von Alkoholen und Phenolen, wie Butylglycidylether, Octylglycidylether, Phenylglycidylether und dergleichen, ein. Geeignete Glycidylester schließen jene ein, die kommerziell von Shell Chemical Company als CARDURA E; und von Exxon Chemical Company als GLYDEXX-10 erhältlich sind, ein.

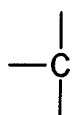
[0012] Alternativ werden die β -hydroxyesterfunktionellen Monomere aus einem ethylenisch ungesättigten, epoxyfunktionellen Monomer, beispielsweise (Meth)acrylsäureglycidylester und Allylglycidylether und einer gesättigten Carbonsäure, wie einer gesättigten Monocarbonsäure, beispielsweise Isostearinsäure, hergestellt.

[0013] Das ethylenisch ungesättigte, säurefunktionelle Monomer und eine Epoxy-Verbindung liegen typischerweise in einem Äquivalentverhältnis (Säure zu Epoxy) von 1:1 vor. Das ethylenisch ungesättigte, säurefunktionelle Monomer und eine Epoxy-Verbindung können vor der Polymerisation vorverestert werden oder Veresterung und Polymerisation können gleichzeitig stattfinden.

[0014] Anhängige carbamatfunktionelle Gruppen der Struktur (I) (X = -O) können in das Acrylpolymer durch Copolymerisieren von Acrylmonomeren mit einem carbamatfunktionellen Vinylmonomer, beispielsweise ein

carbamatfunktioneller Alkylester von Methacrylsäure, eingebaut werden. Diese carbamatfunktionellen Alkylester werden durch Umsetzen von beispielsweise einem Hydroxyalkylcarbamate, wie dem Reaktionsprodukt von Ammoniak und Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, mit Methacrylsäureanhydrid hergestellt. Andere carbamatfunktionelle Vinylmonomere sind beispielsweise das Reaktionsprodukt von Methacrylsäurehydroxyethyl-ester, Isophorondiisocyanat und Hydroxypropylcarbamate oder das Reaktionsprodukt von Methacrylsäurehydroxypropylester, Isophorondiisocyanat und Methanol (unter Gewinnung eines Urethans der Struktur II). Weitere carbamatfunktionelle Vinylmonomere können verwendet werden, wie das Reaktionsprodukt von Isocyan-säure (HNCO) mit einem hydroxylfunktionellen Acryl- oder Methacrylmonomer, wie Acrylsäurehydroxyethyl-ester und jene carbamatfunktionellen Vinylmonomere, die in US-Patent 3 479 328 beschrieben werden. Anhängige Carbamat-Gruppen können auch in das Acrylpolymer durch eine „Transcarbamoylierungsreaktion“ eingebaut werden, in der ein hydroxylfunktionelles Acrylpolymer mit einem Carbamat mit niedrigem Molekulargewicht, abgeleitet von einem Alkohol oder einem Glycolether, umgesetzt wird. Die Carbamat-Gruppen tauschen sich mit den Hydroxyl-Gruppen aus, unter Gewinnung des carbamatfunktionellen Acrylpolymer und des ursprünglichen Alkohols oder Glycolethers. Auch hydroxylfunktionelle Acrylpolymer können mit Isocyan-säure umgesetzt werden, unter Gewinnung der anhängigen Carbamat-Gruppen. Angemerkt sei, dass die Herstellung von Isocyan-säure in US-Patent 4 364 913 offenbart wird. Gleichfalls können hydroxylfunktionelle Acrylpolymer mit Harnstoff umgesetzt werden, unter Gewinnung eines Acrylpolymer mit anhängenden Carbamat-Gruppen.

[0015] Anhängende Amid-Gruppen der Struktur (I) (X =



) können in das Acrylpolymer durch Copolymerisieren der Acrylmonomere mit amidfunktionalen Monomeren, wie (Meth)acrylamid und N-Alkyl(meth)acrylamide, einschließlich N-t-Butyl(meth)acrylamid, N-t-Octyl(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid und dergleichen, eingebaut werden. Andere geeignete amidfunktionale Monomere werden durch Umsetzen des hydroxylfunktionellen Amids mit (Meth)acrylsäure oder Anhydrid oder durch die Umesterung der (Meth)acrylsäureester mit einem hydroxylfunktionellen Amid, wie jenem, beschrieben in US 5 780 559, hergestellt werden.

[0016] Alternativ kann Amidfunktionalität in das Polymer durch Nachreaktion, beispielsweise durch zuerst Herstellen eines säurefunktionellen Polymer, wie durch Anwenden von (Meth)acrylsäure und dann Umsetzen derselben mit Ammoniak oder einem Amin unter Verwendung herkömmlicher Amidierungsreaktionsbedingungen oder alternativ durch Herstellen eines Polymer mit anhängenden Ester-Gruppen (wie durch Verwenden von Alkyl(meth)acrylaten und Umsetzen des Polymer mit Ammoniak oder einem primären Amin, eingebaut werden.

[0017] Anhängende Urethan-Gruppen (Struktur II) können in das Polymer durch zuerst Bilden eines NCO-gruppenenthaltenden Polymer, wie ein Acryl-Polymer, hergestellt mit meta-Tetramethylxylisocyanat und Umsetzen der NCO-Gruppen mit einer geeigneten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen Alkyl- oder Phenolverbindung, die 1 bis 18 (für die aliphatischen Verbindungen) oder 6 bis 18 (für die cycloaliphatischen, aromatischen Alkyl- und Phenolverbindungen) Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für geeignete Verbindungen schließen aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Butylalkohol und n-Hexanol; cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclohexanol; aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol; phenolische Verbindungen, wie Phenol selbst und substituierte Phenole, worin die Substituenten, die Beschichtungsvorgänge nicht nachteilig beeinflussen, ein. Beispiele schließen Cresol und Nitrophenol ein.

[0018] Gemischte anhängende Carbamat-, Urethan- und/oder Amid-Gruppen können ebenfalls verwendet werden.

[0019] Das Acrylpolymer kann durch Lösungspolymerisationstechniken in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren, wie organischen Peroxiden oder Azo-Verbindungen, beispielsweise Benzoylperoxid oder N,N-Azobis(isobutyronitril), hergestellt werden. Die Polymerisation kann in einer organischen Lösung, in der die Monomere durch auf dem Fachgebiet herkömmliche Techniken löslich sind, ausgeführt werden. Alternativ kann das Acrylpolymer durch wässrige Emulsions- oder Dispersionspolymerisationstechniken, die auf dem Fachgebiet gut bekannt sind, hergestellt werden.

[0020] Das Acrylpolymer hat typischerweise ein zahlmittleres Molekulargewicht von etwa 500 bis 13000, vor-

zugsweise etwa 1000 bis 5000, wie durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung eines Polystyrol-Standards bestimmt und ein Äquivalentgewicht von weniger als 5000, vorzugsweise innerhalb des Bereichs von 140 bis 2500, basierend auf äquivalenten von reaktivem, anhängendem und/oder endständigem Carbamat, Urethan und/oder Amid. Das Äquivalentgewicht ist ein berechneter, theoretischer Wert, der auf relativen Mengen der verschiedenen beim Herstellen des Acrylmaterials verwendeten Bestandteilen basiert und auf Feststoffen des Acrylmaterials basiert.

[0021] Polyester können auch in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden und können durch die Polyveresterung von einer Polycarbonsäure oder einem Anhydrid davon mit Polyolen und/oder einem Epoxid hergestellt werden.

[0022] Gewöhnlich sind die Polycarbonsäuren und Polyole aliphatische oder aromatische zweibasige Säuren und Diole.

[0023] Polyole, die gewöhnlich beim Herstellen des Polyesters verwendet werden, schließen Alkylenglycole, wie Ethylenglycol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropyl-2,2-dimethyl-3-hydroxypropionat, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol und andere Glycole, wie hydriertes Bisphenol A, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, auf Caprolacton basierende Diole, beispielsweise das Reaktionsprodukt von ϵ -Caprolacton und Ethylenglycol, hydroxyalkylierte Bisphenole, Polyetherglycole, beispielsweise Poly(oxytetramethylen)glycol und dergleichen, ein. Polyole von höherer Funktionalität können auch verwendet werden. Beispiele schließen Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit und dergleichen ein.

[0024] Die Säurekomponente des Polyesters besteht hauptsächlich aus monomeren Carbonsäuren oder Anhydriden davon mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül. Unter den Säuren, die verwendbar sind, sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Decandisäure, Dodecandisäure und andere Dicarbonsäuren verschiedener Arten. Der Polyester kann geringe Mengen einbasige Säuren, wie Benzoesäure, Stearinsäure, Essigsäure und Ölsäure, einschließen. Auch können höhere Carbonsäuren, wie Trimellitsäure und Tricarballysäure, angewendet werden. Wenn Säuren vorstehend angeführt werden, ist es selbstverständlich, dass die Anhydride davon, die existieren, anstelle der Säure verwendet werden können. Auch können Niederalkylester der Säuren, wie Glutarsäuredimethylester und Phthalsäuredimethylester, angewendet werden.

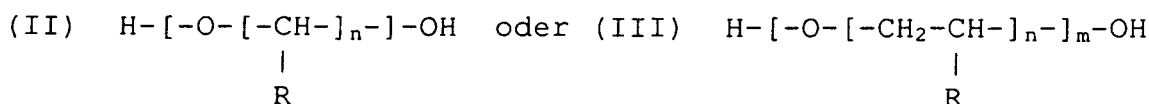
[0025] Anhängende oder endständige carbamatfunktionelle Gruppen der Struktur (I) können in den Polyester durch zuerst Bilden eines Hydroxyalkylcarbamats, das mit den Polysäuren und Polyolen, die beim Bilden des Polyesters angewendet werden, umgesetzt werden kann, eingebaut werden. Ein Polyester-Oligomer kann durch Umsetzen einer Polycarbonsäure, wie jene vorstehend erwähnt, mit einem Hydroxyalkylcarbamat hergestellt werden. Ein Beispiel eines Hydroxyalkylcarbamats ist das Reaktionsprodukt von Ammoniak und Ethylencarbonat oder Propylencarbonat. Das Hydroxyalkylcarbamat wird mit Säurefunktionalität an dem Ester oder der Polycarbonsäure kondensiert, unter Gewinnung von anhängender Carbamat-Funktionalität. Anhängende, funktionelle Carbamat-Gruppen der Struktur (I) können auch in den Polyester durch Umsetzen von Isocyanat-säure oder einem Alkylcarbamat mit niederem Molekulargewicht, wie Methylcarbamat mit einem hydroxyfunktionellen Polyester, eingebaut werden. Auch kann anhängende Carbamat-Funktionalität in dem Polyester durch Umsetzen eines hydroxyfunktionellen Polyesters mit Harnstoff eingebaut werden.

[0026] Anhängende oder endständige Urethan-Gruppen können in das Polyester-Polymer durch Herstellen eines NCO-funktionellen Polyester-Polymers und Umsetzen mit den Alkoholen oder phenolischen Gruppen, die vorstehend erwähnt wurden, eingebaut werden.

[0027] Anhängende oder endständige amidfunktionale Gruppen der Struktur (I) können in das Polyester-Polymer durch Herstellen eines carbonsäurefunktionellen Polyesters und Umsetzen mit Ammoniak oder Amin unter Verwendung von herkömmlichen Amidierungsbedingungen eingebaut werden.

[0028] Gemischte, anhängende Carbamat-, Urethan- und/oder Amid-Gruppen können auch in dem Polyester-Material verwendet werden.

[0029] Polyether-Polymere, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen Polyether-Polyole, wie Polyalkylenether-Polyole, die jene mit der Struktur:



einschließen, worin der Substituent R Wasserstoff oder Niederalkyl, das 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthält, einschließlich gemischte Substituenten und n typischerweise 2 bis 6 ist, und m 8 bis 100 oder höher ist, ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt. Eingeschlossen sind Poly(oxytetramethylen)glycole, Poly(oxytetraäthylen)glycole, Poly(oxy-1,2-propylen)glycole und Poly(oxy-1,2-butylen)glycole.

[0030] Auch verwendbar sind Polyether-Polyole, die aus der Oxyalkylierung von verschiedenen Polyolen, beispielsweise Glycole, wie Ethylenglycol, 1,6-Hexandiol, Bisphenol A und dergleichen, gebildet werden oder andere höhere Polyole, wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit und dergleichen. Polyole von höherer Funktionalität, die, wie ausgewiesen, angewendet werden können, können beispielsweise durch Oxyalkylierung von Verbindungen, wie Saccharose oder Sorbit, hergestellt werden. Ein üblicherweise anwendbares Oxyalkylierungsverfahren ist die Reaktion eines Polyols mit einem Alkylenoxid, beispielsweise Propylen- oder Ethylenoxid in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators. Spezielle Beispiele für Polyether schließen jene, vertrieben unter dem Handelsnamen TERATHANE und TERACOL, erhältlich von E. I. DuPont de Nemours und Company, Inc., ein.

[0031] Anhängende und/oder endständige carbamatfunktionelle Gruppen können in die Polyether durch „Transcarbamoylierungs“-Reaktion, wie vorstehend beschrieben, eingebaut werden. In dieser Reaktion wird ein carbamatfunktionelles Material mit niedrigem Molekulargewicht, abgeleitet von einem Alkohol oder Glycolether, mit den Hydroxyl-Gruppen des Polyethers umgesetzt, unter Gewinnung eines carbamatfunktionellen Polyethers und des ursprünglichen Alkohols oder Glycolethers.

[0032] Die Polyether- und Polyester-Polymere haben typischerweise zahlmittlere Molekulargewichte von etwa 300 bis 5000, vorzugsweise etwa 500 bis 3000, wie durch Gelpermeationschromatographie unter Anwendung eines Polystyrol-Standards bestimmt, und ein Äquivalentgewicht von etwa 140 bis 2500, basierend auf Äquivalenten von anhängenden Carbamat-, Urethan- und/oder Amid-Gruppen. Das Äquivalentgewicht ist ein berechneter oder theoretischer Wert, der auf den relativen Mengen der verschiedenen Bestandteile basiert, die beim Herstellen des Polyesters verwendet werden, und basiert auf den Feststoffen des Materials.

[0033] Es ist möglich, Elends von Acryl-, Polyester- und Polyether-Polymeren zu bilden, die anhängende oder endständige Carbamat-, Urethan- und/oder Amid-Gruppen, die vorstehend beschrieben wurden, enthalten.

[0034] Gegebenenfalls kann die Zusammensetzung ein funktionelle Gruppen enthaltendes Polymer (c) enthalten, welches sich von dem Polymer (a) unterscheidet. Beispiele für Polymere, die zur Verwendung als das wahlweise Polymer (c) geeignet sind, sind jene, die mit Härtungsmitteln, beispielsweise Aminoplastharzen, reaktiv sind. Vorzugsweise ist das Polymer (c) ein hydroxylgruppenenthaltendes Polymer, wie ein Polyol. Spezielle Beispiele schließen Acryl-Polyole, Polyester-Polyole, einschließlich Alkyde und Polyurethan-Polyole, wie jene, beschrieben in US-Patent Nrn. 4 311 622 und 4 677 028, ein.

[0035] Wie vorstehend ausgewiesen, ist das in der vorliegenden Erfindung verwendbare Rheologiemodifizierungsmittel das Reaktionsprodukt eines Amins und eines Isocyanats. Das Amin kann eine oder mehrere Amino-Gruppen enthalten, jedoch ist das Amin vorzugsweise ein Monoamin und bevorzugter ein primäres Monoamin. Geeignete Monoamine schließen Benzylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Methylbutylamin, Ethylpropylamin und Ethylbutylamin ein. Zusätzlich können hydroxyenthaltende Monoamine verwendet werden, wie 2-Aminoethanol, 1-Aminoethanol, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol, 1-Amino-2-propanol, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Aminobutanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol und 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol. Vorzugsweise ist das Monoamin Benzylamin oder Hexylamin. Beispiele für andere geeignete Amine zur Verwendung bei der Herstellung des Rheologiemodifizierungsmittels sind jene, beschrieben in US-Patent Nrn. 4 311 622 und 4 677 028.

[0036] Die bei der Herstellung des Rheologiemodifizierungsmittels verwendbaren Isocyanate sind vorzugsweise monomere Isocyanate, bevorzugter Di- oder Tri-isocyanate. Das Polyisocyanat kann ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Polyisocyanat oder Gemische davon sein. Diisocyanate sind bevorzugt, obwohl höhere Polyisocyanate, wie Triisocyanat, entweder anstelle von oder in Kombination mit Diisocyanaten verwendet werden können. Beispiele für die aliphatischen Isocyanate sind Trimethylen-, Tetramethylen-, Tetramethylxylylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen-, 2,3-Butylen- und 1,3-Butylen-diisocyanate. Auch geeignet sind cycloaliphatische Isocyanate, wie 1,3-Cyclopentan und Isophorondiisocya-

nate, aromatische Isocyanate, wie m-Phenyl-, p-Phenyl- und Diphenylmethan-4,4-diisocyanat; aliphatisch-aromatische Isocyanate, wie 2,4- oder 2,6-Tolulendiisocyanat und 1,4-Xylylendiisocyanat; kernsubstituierte, aromatische Isocyanate, wie Dianisidindiisocyanat und 4, 4-Diphenyletherdiisocyanat; Triphenylmethan-4,4,4-triisocyanat und 1,3,5-Triisocyanatobenzol; und Dimere und Trimere von Polyisocyanaten, wie das Isocyanurat von Tolulendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat. Isothiocyanate, die den vorstehend beschriebenen Isocyanaten entsprechen, wenn sie existieren, können angewendet werden, sowie Gemische von Materialien, die sowohl Isocyanat- als auch Isothiocyanat-Gruppen enthalten. Isocyanate sind von Bayer USA, Inc. unter den Handelsmarken MONDUR und DESMODUR kommerziell erhältlich. Vorzugsweise ist das polyfunktionelle, monomere Isocyanat 1,6-Hexamethylendiisocyanat. Beispiele für geeignete Isocyanate werden in US-Patent Nrn. 4 311 622 und 4 677 028 beschrieben.

[0037] Das Äquivalentverhältnis von Amin zu Isocyanat liegt vorzugsweise im Bereich von 0,7 bis 1,5:1, bevorzugter 1:1, wobei primäres Amin als monofunktionell betrachtet wird. Für optimale Ablaufbekämpfung ist das Rheologiemodifizierungsmittel kristallin.

[0038] Im Allgemeinen kann das Rheologiemodifizierungsmittel durch Umsetzen des Amins mit dem Isocyanat in einem geeigneten Reaktionsgefäß, im Allgemeinen bei einer Temperatur zwischen 20°C und 80°C, vorzugsweise 20°C bis 50°C in Gegenwart eines Verdünnungsmittels gebildet werden. Beim Ausführen der Reaktion ist es bevorzugt, dass das Isocyanat zu dem Amin in dem Reaktionsgefäß gegeben wird. Das Reaktionsprodukt, das vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert ist, kann dann zu dem Polymer (a), das vorstehend beschrieben wird, gemäß der vorliegenden Erfindung gegeben werden.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Rheologiemodifizierungsmittel in Gegenwart des Polymers (a) oder alternativ in Gegenwart des wahlweisen Polymers (c), wie vorstehend beschrieben, hergestellt.

[0040] Das Rheologiemodifizierungsmittel kann in das Polymer (a) oder das Polymer (c) über ein Chargen-Verfahren, wie in US-Patent Nrn. 4 311 622, 4 622 028 und 4 851 294 beschrieben oder über ein kontinuierliches Verfahren eingebaut werden. Im Allgemeinen umfasst das kontinuierliche Verfahren zum Herstellen des Rheologiemodifizierungsmittels ein gleichzeitiges Abmessen des Amins, des Isocyanats oder des Reaktionsprodukts davon und des Polymers (a) oder des Polymers (c) in einen ersten Mischer mit hoher Scherkraft unter Bildung eines Gemisches als Bestandteilsfluss in und durch den ersten Mischer mit hoher Scherkraft; kontinuierliches Fließen des Gemisches in und durch eine Niederschermischstufe; dann kontinuierliches Fließen des Gemisches in und durch einen zweiten Mischer mit hoher Scherkraft. Alternativ kann das Amin und das Polymer (a) oder das Polymer (c) vor dem ersten Mischer mit hoher Scherkraft vorgemischt werden.

[0041] Typischerweise ist der Gesamtharzfeststoffgehalt des Polymers (a) in der Zusammensetzung mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 85 Gew.-% und bevorzugter 20 bis 65 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtharzfeststoffgehalt der Zusammensetzung. Typischerweise ist der Gesamtharzfeststoffgehalt des Rheologiemodifizierungsmittels in der Zusammensetzung 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtharzfeststoffgehalt der Zusammensetzung. Falls vorliegend, ist der Gesamtharzfeststoffgehalt des wahlweisen Polymers (c) typischerweise weniger als 80 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% und bevorzugter weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtharzfeststoffgehalt der Zusammensetzung.

[0042] Die vorstehend beschriebenen Zusammensetzungen können gegebenenfalls ein Härtungsmittel mit funktionellen Gruppen, die reaktiv mit den funktionellen Gruppen des Polymers (a) sind, enthalten, um die Zusammensetzungen härtbar zu machen.

[0043] Vorzugsweise sind die funktionellen Gruppen von Polymer (a) Carbamat-Gruppen und das Härtungsmittel ist ein Aminoplastharz. Bevorzugte Aminoplastharze sind jene, die Methylolether-Gruppen enthalten. Aminoplaste werden aus der Reaktion von Formaldehyd mit einem Amin oder Amid erhalten. Die üblichsten und bevorzugten Amine oder Amide sind Melaminharnstoff oder Benzoguanamin. Jedoch können Kondensate mit anderen Aminen oder Amid, beispielsweise Aldehydkondensate von Glycoluril, verwendet werden, welche ein hochschmelzendes, kristallines Produkt ergeben, das in Pulverbeschichtungen verwendbar ist. Während der verwendete Aldehyd häufig Formaldehyd ist, können andere Aldehyde, wie Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Benzaldehyd, verwendet werden.

[0044] Der Aminoplast enthält Imino- und Methylol-Gruppen und vorzugsweise sind mindestens ein Teil der Methylol-Gruppen mit einem Alkohol zum Modifizieren der Härtungsreaktion verethert. Beliebiger, einwertiger

Alkohol kann für diesen Zweck angewendet werden, einschließlich Methanol, Ethanol, n-Butanol, Isobutanol und Hexanol, wobei Methanol, n-Butanol und Isobutanol bevorzugt sind.

[0045] Vorzugsweise sind die Aminoplastharze, die verwendet werden, Melamin-, Harnstoff- oder Benzoguanamin-Formaldehydkondensate, vorzugsweise Monomere und mindestens teilweise verethert mit einem oder mehreren Alkoholen, die ein bis vier Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugt sind die Methylol-Gruppen vollständig verethert mit mindestens einem Alkohol, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methanol, n-Butanol und Isobutanol.

[0046] Falls vorliegend ist der Harzfeststoffgehalt des Härtungsmittels typischerweise 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 45 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der härtbaren Zusammensetzungen.

[0047] Die erfindungsgemäßen, härtbaren Zusammensetzungen sind für eine Vielzahl von Anwendungen, wie Klebstoffe, Versiegelungsmittel und insbesondere Oberflächenbeschichtungen verwendbar.

[0048] Die erfindungsgemäßen, härtbaren Zusammensetzungen können pigmentiert oder unpigmentiert sein. Geeignete Pigmente schließen opake, transparente und durchscheinende Pigmente, die im Allgemeinen zur Verwendung in Klebstoffen, Versiegelungsmitteln und Beschichtungsanwendungen bekannt sind, ein. Wenn Pigment verwendet wird, liegt es in der Zusammensetzung typischerweise in Mengen vor, sodass das Pigment zu Bindemittel-Verhältnis etwa 0,03 bis 6,0:1 ist.

[0049] Zusätzlich zu den vorangehenden Komponenten können die erfindungsgemäßen, härtbaren Zusammensetzungen einen oder mehrere wahlweise Bestandteile, wie Weichmacher, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Anti-Mehltaumittel und Fungizide, Tenside und Fließsteuerungszusätze oder Katalysatoren, die auf dem Fachgebiet gut bekannt sind, einschließen.

[0050] Die in der erfindungsgemäßen, härtbaren Zusammensetzung vorliegenden Komponenten können in einem organischen Lösungsmittel gelöst oder dispergiert sein. Organische Lösungsmittel, die verwendet werden können, schließen beispielsweise Alkohole, Ketone, aromatische Kohlenwasserstoffe, Glycol, Ether, Ester oder Gemische davon ein. In auf Lösungsmittel basierenden Zusammensetzungen liegt das organische Lösungsmittel typischerweise in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vor. Alternativ können die Komponenten der erfindungsgemäßen, härtbaren Zusammensetzungen in wässrigen Medien dispergiert sein. Beispielsweise kann das Polymer (a) zusätzliche funktionelle Gruppen, wie Carbonsäure-Gruppen, enthalten, die mit basischen Gruppen neutralisiert sein können, um eine Emulsion des Polymers in Wasser zu bilden. Verwendbare Amine schließen ein, sind jedoch nicht begrenzt, auf N-Ethylethanolamin, N-Methylethanolamin, Diethanolamin, N-Phenylethanolamin und Diisopropanolamin.

[0051] Die erfindungsgemäße, härtbare Zusammensetzung kann auf ein Substrat durch jedes herkömmliche Verfahren, wie Pinseln, Tauchen, Spachteln, Extrudieren, Fließbeschichten, Walzbeschichten, herkömmliches Sprühen und elektrostatisches Sprühen, aufgetragen werden. Typischerweise werden sie am häufigsten durch Sprühen aufgetragen. Gewöhnliche Sprühtechniken und Ausrüstung zum Luftsprühen und elektrostatischem Sprühen, und entweder manuelle oder automatische Verfahren können angewendet werden.

[0052] Die Zusammensetzungen können durch herkömmliche Verfahren über eine breite Vielzahl von grundierten und nicht grundierten Substraten, wie Holz, Metall, Glas, Tuch, Leder, Kunststoffe, Schäume und dergleichen, aufgetragen werden; jedoch sind sie besonders auf Metallsubstraten verwendbar.

[0053] Die härtbaren Zusammensetzungen können bei Umgebungstemperaturen gehärtet werden oder bei erhöhten Temperaturen thermisch gehärtet werden, typischerweise 1 bis 30 Minuten bei 250°F bis 450°F (121°C bis 232°C), wobei Temperaturen hauptsächlich von der Art des verwendeten Substrats abhängen. Die Verweilzeit (d.h. Zeit bei der das beschichtete Substrat erhöhter Temperatur zum Härten ausgesetzt ist) ist von der verwendeten Härtungstemperatur, sowie der Feuchtfilmdicke der aufgetragenen Zusammensetzung abhängig. Beispielsweise erfordern beschichtete Kraftfahrzeug-Elastomerteile eine lange Verweilzeit bei einer niedrigen Härtungstemperatur (beispielsweise 30 Minuten/250°F (121°C)), während beschichtete Aluminium-Getränkebehälter eine sehr kurze Verweilzeit bei einer sehr hohen Härtungstemperatur erfordern (beispielsweise 1 Minute/375°F (191°C)).

[0054] Die erfindungsgemäßen, härtbaren Zusammensetzungen sind als Grundierungen und als Farbe und/oder Farbbeschichtungen in farb-klares Verbundwerkstoff-Beschichtungen besonders verwendbar. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der pigmentierten Form können direkt auf ein Substrat aufgetra-

gen werden, unter Bildung einer Farbbeschichtung. Die Farbbeschichtung kann in Form einer Grundierung zur anschließenden Auftragung einer Deckschicht vorliegen oder kann eine gefärbte Deckschicht sein. Alternativ kann die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung unpigmentiert sein, in Form einer klaren Beschichtung zur Auftragung über eine Farbschicht (entweder eine Grundierungsbeschichtung oder eine gefärbte Deckschichtung). Wenn als eine Grundierungsbeschichtung verwendet, sind Dicken von 0,4 bis 4,0 mil (10,16 bis 101,6 μm) typisch. Wenn als eine Farbdeckschichtung verwendet, sind Beschichtungsdicken von etwa 0,5 bis 4,0 mil (12,7 bis 101,6 μm) üblich und wenn als eine klare Beschichtung verwendet, werden im Allgemeinen Beschichtungsdicken von etwa 1,0 bis 4,0 mil (25,4 bis 101,6 μm) verwendet.

[0055] Beim Auftragen der Verbundwerkstoffbeschichtungen unter Verwendung der erfindungsgemäßen, härtbaren Zusammensetzung kann die anfänglich aufgetragene Beschichtung vor der Auftragung der zweiten Beschichtung gehärtet werden. Alternativ kann die Beschichtung durch eine feucht-auf-feucht-Technik aufgetragen werden, worin die zweite Beschichtung auf die erste Beschichtung aufgetragen wird (gewöhnlich nach einer Abdunst-Zeit bei Raumtemperatur oder etwas erhöhter Temperatur, um Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel zu entfernen, jedoch ausreichend Zeit, um die Beschichtung zu härten) und die zwei Beschichtungen werden in einem einzigen Schritt gemeinsam gehärtet.

[0056] Nur eine der Beschichtungen in der Verbundwerkstoffbeschichtung muss auf der erfindungsgemäßen, härtbaren Beschichtungszusammensetzung basieren. Die andere Beschichtungszusammensetzung kann auf einem film-bildenden System basieren, das ein thermoplastisches und/oder wärmehärtendes, film-bildendes Harz, welches auf dem Fachgebiet gut bekannt ist, wie Zellulose, Acryl, Polyurethane, Polyester, einschließlich Alkyde, Aminoplaste, Epoxide und Gemische davon, enthält. Diese film-bildenden Harze werden typischerweise mit verschiedenen anderen Beschichtungsbestandteilen, wie Pigmenten, Lösungsmitteln und wahlweisen Bestandteilen, die vorstehend erwähnt wurden, formuliert.

[0057] Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sofern nicht anders ausgewiesen, sind alle Prozentsätze und Mengen auf das Gewicht bezogen.

BEISPIELE

[0058] Beispiel A beschreibt die Herstellung eines hydroxylfunktionelle Gruppen enthaltenden Acrylpolymer und Beispiel B beschreibt die Herstellung eines Acrylpolymer, das sowohl hydroxyl- als auch carbamatfunktionelle Gruppen enthält. Beispiele C und D beschreiben die Herstellung von zwei Dispersionen eines Rheologiemodifizierungsmittels in funktionellen Gruppen enthaltenden Polymeren, die wie in Beispielen A bzw. B hergestellt wurden. Beispiel C beschreibt die Herstellung einer Dispersion eines Rheologiemodifizierungsmittels in einem Acrylpolymer, welches als das Polymer von Beispiel A hergestellt wurde. Beispiel D beschreibt die Herstellung einer Dispersion eines Rheologiemodifizierungsmittels in einem Acrylpolymer, welches als das Polymer von Beispiel B hergestellt wurde.

[0059] Beispiel 1 beschreibt die Herstellung eines zum Formulieren der härtbaren Beschichtungszusammensetzungen von Beispielen 2-6 verwendeten Premix. Beispiele 2 bis 4 sind Vergleichsbeispiele. Beispiel 2 beschreibt die Herstellung einer härtbaren Zusammensetzung, enthaltend kein Rheologiemodifizierungsmittel und das hydroxylgruppenenthaltende Polymer von Beispiel A. Beispiel 3 beschreibt die Herstellung einer härtbaren Beschichtungszusammensetzung, enthaltend kein Rheologiemodifizierungsmittel und das Acrylpolymer von Beispiel B. Beispiel 4 beschreibt die Herstellung einer härtbaren Beschichtungszusammensetzung, enthaltend das hydroxylgruppenenthaltende Polymer von Beispiel A und das Rheologiemodifizierungsmittel („RM“) von Beispiel C. Diese Beschichtungszusammensetzung enthält nur hydroxyl- und kein carbamatfunktionelle Gruppen enthaltendes Polymer. Beispiel 5 beschreibt die Herstellung einer härtbaren Beschichtungszusammensetzung der Erfindung, die das Acrylpolymer von Beispiel B enthält, welches sowohl hydroxyl- als auch carbamatfunktionelle Gruppen enthält und das Rheologiemodifizierungsmittel von Beispiel C. Beispiel 6 beschreibt die Herstellung einer härtbaren Beschichtungszusammensetzung der Erfindung, die das hydroxylgruppenenthaltende Acrylpolymer von Beispiel A und das Rheologiemodifizierungsmittel von Beispiel D enthält, welches in einem Acrylpolymer mit carbamatfunktionellen Gruppen hergestellt wird. Die Daten von Tabelle 1 veranschaulichen, dass das Rheologiemodifizierungsmittel, wenn in Gegenwart eines carbamatfunktionellen Polymers hergestellt, einen größeren Thixotropiegrad und eine größere Ablaufbeständigkeit bereitstellt, die jenen überlegen ist, die, ohne Rheologiemodifizierungsmittel oder mit dem Rheologiemodifizierungsmittel in Verbindung mit einem Polymer, das nur Hydroxyl-Gruppen aufweist, beobachtet werden.

BEISPIEL A

[0060] Ein Acrylpolymer, enthaltend hydroxylfunktionelle Gruppen, wurde aus den nachstehenden Bestandteilen hergestellt:

CHARGE-NR.	BESTANDTEIL	GEWICHT IN TEILEN
1	AROMATIC 100 ¹	128,5
	CARDURA E ²	139,3
	Xylol	74,4
2	Zinkoctoat	0,6
	Xylol	16,8
3	Di-t-amylperoxid	9,7
	AROMATIC 100	31,3
4	Acrylsäure-2-ethylhexylester	58,4
	Methacrylsäurehydroxyethylester	96,7
	Acrylsäure	45,9
	Styrol	145,7
5	AROMATIC 100	5,0
6	AROMATIC 100	5,0

¹Gemischtes, aromatisches Lösungsmittel, erhältlich von Exxon Chemicals America.

²Glycidylester von verzweigter, gesättigter C₁₀-Carbonsäure, erhältlich von Shell Chemical Co.

[0061] Die Bestandteile von Charge 1 wurden in der Reihenfolge zu einem geeigneten Reaktorgefäß, ausgestattet für Rückflussbedingungen, gegeben und unter einer vorwiegenden N₂-Atmosphäre vermischt. Charge 2 wurde dann zu dem Reaktor in der Reihenfolge gegeben, gefolgt von Erhitzen unter Rückflusstemperatur (162°C). Zugabe von Charge 3 wurde dann begonnen und über einen Zeitraum von 255 Minuten fortgesetzt. Fünf Minuten nach dem Beginn von Charge 3 wurde die Zugabe von Charge 4 begonnen und über einen Zeitraum von 240 Minuten fortgesetzt. Nach Beendigung von Charge 4 wurde Charge 5 zu dem Reaktor als eine Spülung der Charge gegeben. In ähnlicher Weise wurde bei der Beendigung von Charge 3 Charge 6 auch zu dem Reaktor als eine Spülung für die Charge gegeben.

[0062] Das Reaktionsgemisch wurde dann 90 Minuten unter Rückfluss gehalten. Das erhaltene Produkt hatte gemessene Feststoffe von 65 Prozent (1 Stunde bei 110°C), eine Viskosität von Z3- auf der Gardner-Holt-Skala, einen Lösungs-OH-Wert von 96,9, einen Säurewert von 8,4 und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 8700, wie durch Gelpermeationschromatographie gegen einen Polystyrol-Standard bestimmt.

BEISPIEL B

[0063] Ein Acrylpolymer, enthaltend sowohl Carbamat als auch hydroxylfunktionelle Gruppen, wurde aus den nachstehenden Bestandteilen hergestellt:

CHARGE-NR.	BESTANDTEIL	GEWICHT IN TEILEN
1	Xylol	47,6
	CARDURA E	126,0
	AROMATIC 100	113,9
2	Zinkoctoat	0,5
	Xylol	15,0
3	Di-t-amylperoxid	8,8
	AROMATIC 100	45,0
4	Acrylsäure-2-ethylhexylester	58,0
	Acrylsäurehydroxyethylester	87,5
	Styrol	132,0
	Acrylsäure	36,3
	Xylol	10,0
	AROMATIC 100	10,0
5	DOWANOL PM ¹	6,0
6	DOWANOL PM	5,0
7	Triphenylphosphit	0,3
	Xylol	7,0
8	Triphenylphosphit	0,75
	Butylzinnsäure	0,75
	Dowanol PM	7,0
9	DOWANOL PM Carbamat ²	238,8
	(38%-Lösung in Dowanol PM)	
10	DOWANOL PM	10,0
11	Anfangsabstreifdestillat	265,0

¹1-Methoxy-2-propanol, erhältlich von Dow Chemical Co.

²Reaktionsprodukt von DOWANOL PM und Harnstoff.

[0064] Die Bestandteile von Charge 1 wurden zu einem geeigneten Reaktorgefäß, ausgestattet für Rückflussbedingungen, unter einer vorwiegenden N₂-Atmosphäre gegeben und 15 Minuten vermischt. Charge 2 wurde dann zu dem Reaktor in der angegebenen Reihenfolge gegeben, gefolgt von Erhitzen auf Rückflusstemperatur (168°C). Zugabe von Charge 3 wurde dann begonnen und über einen Zeitraum von 255 Minuten fortgesetzt. Fünf Minuten nach dem Beginn von Charge 3 wurde die Zugabe von Charge 4 begonnen und über einen Zeitraum von 240 Minuten fortgesetzt. Nach Beendigung von Charge 4 wurde Charge 5 zu dem Reaktor als eine Spülung der Charge gegeben.

[0065] In ähnlicher Weise wurde bei der Beendigung von Charge 3 Charge 6 auch zu dem Reaktor als eine Spülung für die Charge gegeben. Charge 7 wurde dann zu dem Reaktor in der Reihenfolge gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 90 Minuten unter Rückfluss gehalten. Das Lösungsmittel wurde dann von dem Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck abgestreift und zur Verwendung als das fertige Reduktionslösungsmittel beiseite gestellt. Nach Beendigung des Abstreifens wurde Charge 8 zu dem Reaktor in der Reihenfolge gegeben, dann wurde Charge 9 über einen Zeitraum von 180 Minuten zugegeben. Während dieser Zugabe wurde DOWANOL PM von dem Reaktor unter vermindertem Druck entfernt. Am Ende von Charge 9 wurde Charge 10 zu dem Reaktor als eine Spülung für Charge 9 gegeben. Der Druck wurde schrittweise vermindert bis ein Druck von ungefähr 50 mm Hg erhalten wurde. Die Reaktionstemperatur wurde auf 150°C erhöht und bei dieser Temperatur gehalten bis Destillat-Entwicklung im Wesentlichen vollständig war. Nach dem Kühlen wurde das Reaktionsprodukt mit Charge 11 verdünnt. Vor dem Verdünnen wurde das Harz mit einem OH-Wert von 62,3 gefunden, das endverdünnte Harz hatte einen gemessenen Feststoffgehalt von 57,7, eine Viskosität von Z2+ auf der Gardner-Holt-Skale, einen Säurewert von 3,2, ein zahlmittleres Molekulargewicht von 3042 und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 12583, wie durch Gelpermeationschromatographie gegen ein Polystyrol-Standard bestimmt und ein theoretisches Carbamat-Äquivalentgewicht von 665.

BEISPIEL C

[0066] Ein Rheologiemodifizierungsmittel, hergestellt in Gegenwart eines Acrylmonomers mit funktionellen Hydroxylgruppen, wurde aus den nachstehenden Bestandteilen hergestellt:

CHARGE-NR.	BESTANDTEIL	GEWICHT IN TEILEN
1	OH-funktionelles Acrylharz ¹	320,00
	AROMATIC 100	71,50
	Xylol	38,90
	Benzylamin	5,72
	1,6-Hexamethylendiisocyanat	4,47
2	AROMATIC 100	8,85
	Xylol	4,56

[0067] ¹Acrylharz umfasst 28,65% CARDURA E, 30,0% Styrol, 19,9% Methacrylsäurehydroxymethylester, 13,19% Acrylsäure-2-ethylhexylester und 8,26% Acrylsäure mit Prozentsätzen, die auf dem Gesamtgewicht von Monomeren basieren und mit einem zahlmittleren Molekulargewicht von 2697, einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 7709, wie durch Gelpermeationschromatographie bestimmt, gegen einen Polystyrol-Standard einer Viskosität von Z1 auf der Gardner-Holt-Skala und gemessen in Feststoffen (110°C, 1 h) von 65,3% in einem 66:34 Blend von AROMATIC 100 und Xylol, hergestellt in der gleichen Weise, wie das Acrylsche von Beispiel A.

[0068] Charge 1 wurde zu einem offenen, zylindrischen Kolben, ausgestattet mit einem Cowles-Blatt-Rührer, gegeben. Der Rührer wurde auf 1350 U/min eingestellt und das Reaktionsgemisch wurde auf 35°C erhitzt. Charge 2 wurde dann zu dem Reaktionsgemisch gegeben, gefolgt von 60 Sekunden Rühren. Das Rühren wurde dann gestoppt und das Reaktionsgemisch wurde für ungefähr 300 Sekunden stehen lassen, wonach das Rühren bei 2000 U/min für weitere 60 Sekunden wieder aufgenommen wurde. Das erhaltene Produkt war eine Dispersion von Rheologiemodifizierungsteilchen in Acrylharz, welche theoretische Feststoffe von 47 Prozent und eine Brookfield-Viskosität (Spindel Nr. 6) von 12000 cP bei 5 U/min und 1700 cP bei 100 U/min hatte.

BEISPIEL D

[0069] Ein Rheologiemodifizierungsmittel, dispergiert in einem Acrylpolymer mit sowohl Carbamat als auch funktionellen Hydroxyl-Gruppen, wurde aus den nachstehenden Bestandteilen hergestellt:

CHARGE-NR.	BESTANDTEIL	GEWICHT IN TEILEN
1	OH/Carbamat-funktionelles Acrylharz ¹	320,00
	AROMATIC 100	134,77
	Xylol	69,43
	Benzylamin	5,39
	1,6-Hexamethylendiisocyanat	4,21
2	AROMATIC 100	8,33
	Xylol	4,29

[0070] ¹Carbamat-funktionelles Acrylharz, hergestellt aus Acrylpolyol von Beispiel C, unter Verwendung des Carbamoylierungsverfahrens von Beispiel B mit einem zahlmittleren Molekulargewicht von 2702, einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 12837, wie durch Gelpermeationschromatographie gegen einen Polystyrol-Standard bestimmt, einen Hydroxyl-Wert von 70,7 (bei 100% theoretischen Feststoffen), einer Viskosität von Z2 auf der Gardner-Holt-Skala und einen gemessenen Feststoffgehalt (1 Stunde bei 110°C) von 57,3% in einem 66:34 Blend von AROMATIC 100 und Xylol, und einem theoretischen Carbamat-Äquivalentgewicht von 665.

[0071] Charge 1 wurde zu einem offenen, zylindrischen Kolben, ausgestattet mit einem Cowles-Blatt-Rührer, gegeben.

[0072] Der Rührer wurde auf 1350 U/min eingestellt und das Reaktionsgemisch wurde auf 35°C erhitzt. Charge 2 wurde dann zu dem Reaktionsgemisch gegeben, gefolgt von Erhitzen für 60 Sekunden von Rühren. Das Rühren wurde dann gestoppt und das Reaktionsgemisch wurde für ungefähr 300 Sekunden stehen lassen, wonach das Rühren bei 2000 U/min für weitere 60 Sekunden wieder aufgenommen wurde. Die erhaltene Rheologiemodifizierungsmittel-Dispersion hatte theoretische Feststoffe von 36,8 Prozent und eine Brookfield-Viskosität (Spindel Nr. 6) von 7000 cP bei 5 U/min und 950 cP bei 100 U/min.

BEISPIEL 1

[0073] Ein härtpbares Beschichtungszusammensetzungsvorgemisch wurde aus den nachstehenden Bestandteilen hergestellt:

BESTANDTEIL	GEWICHTSTEIL (Gramm)	FESTSTOFFE (Gramm)
AROMATIC 100	15,0	0,00
Butanol	6,0	0,00
EKTAPRO EEP ¹	3,6	0,00
TINUVIN 928 ²	2,0	2,00
TINUVIN 292 ³	0,8	0,80
Acrylsäurepolybutylester ⁴	0,52	0,26
WORLEE 315 ⁵	2,00	0,20
DDBSA ⁶	0,71	0,50
SETAMINE US-138 ⁷	50,00	35,00

¹Propionsäureethyl-3-ethoxy-Lösungsmittel, erhältlich von Eastman Chemicals.

²Benzonitril-UV-Lichtstabilisator, erhältlich von Ciba Geigy Corporation.

³Gehinderter Amin-Stabilisator, erhältlich von Ciba Geigy Corporation.

⁴Acrylsäurepolybutylester mit einem Mw von etwa 6700 und einem Mn von etwa 2600, hergestellt in Xylol bei 50% Feststoff.

⁵Lösung von Silikonglycol-Copolymer in Isopropanol.

⁶Lösung von Dodecylbenzolsulfonsäure in Isobutanol.

⁷Butyliertes Melamin-Formaldehydharz (70% Feststoff im Butanol), erhältlich von Akzo Nobel Resins.

[0074] Die vorstehenden Bestandteile wurden miteinander unter mildem Rühren unter Bildung des Premix vermischt.

BEISPIELE 2-6

[0075] Das Premix von Beispiel 1 wurde bei der Herstellung von jeder der härtpbaren Beschichtungszusammensetzungen von Beispielen 2-6 verwendet. Beispiele 2-4 sind Vergleichsbeispiele, die die Herstellung der härtpbaren Zusammensetzungen beschreiben, die entweder überhaupt kein Rheologiemodifizierungsmittel oder ein Rheologiemodifizierungsmittel in Verbindung mit einem hydroxylgruppenenthaltenden Polymer, das keine Carbamat-Funktionalität enthält. Beispiele 5 und 6 beschreiben die Herstellung von härtpbaren Zusammensetzung der Erfindung, die ein Rheologiemodifizierungsmittel in Verbindung mit einem carbamatgruppenenthaltenden Polymer enthalten. Die angeführten Mengen sind auf das Gewicht von Harzfeststoffen bezogen:

Beispiel	Vorgemisch von Beispiel 1	Harz von Beispiel A	Harz von Beispiel B	RM von Beispiel C	RM von Beispiel D
2	38,76	65,0	0,0	0,0	0,0
3	38,76	35,0	30,0	0,0	0,0
4	38,76	35,0	0,0	30,0	0,0
5	38,76	5,0	30,0	30,0	0,0
6	38,76	35,0	0,0	0,0	30,0

[0076] Die erhaltenen härtpbaren Beschichtungszusammensetzungen wurden auf eine Viskosität von 30 Sekunden (wie gemessen unter Verwendung eines Ford-Bechers Nr. 4 bei 24°C) mit einem Blend von gleichen Teilen AROMATIC 100 und Xylol vermindert. Die verminderten härtpbaren Zusammensetzungen wurden dann auf eine pigmentierte Grundbeschichtung aufgesprüht (kommerziell erhältlich von PPG Industries, Inc., als ACHAT GRAU) unter Bildung von color-plus-clear-Verbundwerkstoffbeschichtungen über Stahlblechen.

[0077] Die grundierten Ablauftestbleche aus Stahl, erhältlich von Herberts Automotive Systems, sind 30 cm mal 57 cm mit zwei Stäben von 1 cm Durchmesser Löchern entlang der linken Seite. Die Stäbe der Löcher sind

3 cm von Mitte zu Mitte entfernt und der Abstand zwischen den Löchern von jedem Stab ist 4 cm Mitte zu Mitte.

[0078] Die Grundbeschichtung wurde auf zwei Beschichtungen der Testbleche bei einer Temperatur von etwa 24°C sprühaufgetragen mit einem Abdunsten von 90 Sekunden zwischen den zwei Grundbeschichtungsauftragungen. Eine Abdunst-Zeit von 300 Sekunden wurde vor der Auftragung der Klarbeschichtungszusammensetzung auf die Grundbeschichtung verstreichen lassen. Die hartbaren Zusammensetzungen von Beispielen 2-6 wurden jeweils auf ein grundiertes Blech bei 24°C in zwei Beschichtungen mit einem Abdunsten von 90 Sekunden zwischen den Beschichtungen gesprüht. Für die zweite Beschichtung wurde nur die untere Hälfte des Bleches beschichtet, um ein Testblech mit variierender Klarbeschichtungsfilmdicke herunter zur Länge des Blechs herzustellen. Die Verbundwerkstoffbeschichtung wurde an der Luft zum Abdunsten bei 24°C für 10 Minuten in einer vertikalen Position belassen. Das Blech wurde dann in dieser vertikalen Position 30 Minuten bei 293°C gehärtet, um die Grundbeschichtung und die klare Beschichtung gemeinsam zu härten.

[0079] Die, wie vorstehend beschrieben, hergestellten Testbleche wurden auf Glanz, Härte, Complex-Viskosität und Ablaufgrenze bewertet. Die Ergebnisse werden in der nachstehenden Tabelle 1 angeführt.

TABELLE 1

Beispiel Nr.	20° Glanz ¹	Knoop-Härte ²	Complex-Viskosität ³ (cP)	1 cm Ablaufgrenze ⁴ (µm)
2	95,3	12,4	150	36
3	94,7	12,3	150	36
4	95,0	12,5	500	52
5	94,6	12,4	600	58
6	94,5	12,1	600	58

¹ 20° Glanz, gemessen bei 46 Mikrometer Klarbeschichtungsfilmdicke.

² Knoop-Mikrohärte, gemessen über ein Tukon-Mikrohärteinstrument Model 300, hergestellt von Wilson Instruments, Division of Instron Corporation, gemäß ASTM-D1474-92. Eine Last von 25 Gramm wurde auf den Indenter für dieses Testverfahren angewendet. Eine höhere Zahl weist größere Härte aus.

³ Complex-Viskosität, gemessen über ein Paar Physica UDS 200 Kegel (50 m.m., 1°) und Platten-Rheometer unter Anwendung von Oszillationen von 0,2 Pa Amplitude und 2 Hz Frequenz bei 25°C. Der Wert wird nach 10 Minuten Oszillationen nach 50 Sekunden Vorscheren bei 5000 reziproken Sekunden angeführt.

⁴ Anwenden der vorstehend erwähnten Bleche mit zwei Stäben von 1 cm Löchern, abgedunstet und gesintert in der vertikalen Orientierung mit erhöhter Klarbeschichtungsfilmdicke, wie vorstehend beschrieben, wobei die Klarbeschichtungsfilmdicke in Mikrometer, gemessen nahe zu dem Loch, wo 1 cm Ablauftropfen beobachtet wird, angeführt wird.

[0080] Die Daten von Tabelle 1 veranschaulichen die erhöhte Leistung in Thixotropie und Ablaufbeständigkeit des Rheologiemodifizierungsmittels in Gegenwart von carbamatfunktionellem Polymer gegenüber einem System, das das Rheologiemodifizierungsmittel in Gegenwart von nur hydroxylgruppenenthaltendem Acrylpolymer enthält. Diese Wirkung wurde ungeachtet dessen beobachtet, ob das Rheologiemodifizierungsmittel in Gegenwart des carbamatgruppenenthaltenden Polymers oder in Gegenwart des hydroxylgruppenenthaltenden Polymers hergestellt wurde.

Patentansprüche

1. Eine Zusammensetzung, enthaltend die folgenden Komponenten:

- (a) ein Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylpolymeren, Polyesterpolymeren und Polyetherpolymeren, enthaltend anhängende und/oder endständige funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbamat, Urethan und amidfunktionellen Gruppen, und
- (b) ein Rheologiemodifizierungsmittel, enthaltend das Reaktionsprodukt eines Amins und eines Isocyanats.

2. Eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, außerdem enthaltend

- (d) ein Härtungsmittel, das funktionelle Gruppen enthält, die mit den funktionellen Gruppen des Polymers (a) reaktionsfähig sind.

3. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die funktionellen Gruppen des Polymers (a) carbamatfunktionelle Gruppen sind.
4. Die Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Zusammensetzung außerdem ein Polymer (c) enthält, das sich von dem Polymer (a) unterscheidet.
5. Die Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Rheologiemodifizierungsmittel in Gegenwart des Polymers (a) hergestellt wird.
6. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, wobei das Polymer (c) ein Hydroxylgruppen enthaltendes Polymer ist.
7. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 4 oder 6, wobei das Rheologiemodifizierungsmittel in der Gegenwart des Polymers (c) hergestellt wird.
8. Die Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Gesamtgehalt an Harzfeststoffen des Polymers (a) in der Zusammensetzung wenigstens 5 Gew.-% bezogen auf den Gesamtgehalt an Harzfeststoffen der Zusammensetzung ist.
9. Die Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Polymer (a) ein Acrylpolymer ist, erhalten aus der Polymerisation eines ethylenisch ungesättigten, β -hydroxyesterfunktionellen Monomers, welches das Reaktionsprodukt eines ethylenisch ungesättigten säurefunktionellen Monomers und einer Epoxyverbindung mit wenigstens 5 Kohlenstoffatomen, welche nicht mit dem ethylenisch ungesättigten säurefunktionellen Monomer polymerisierbar ist, und wenigstens eines anderen polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomers ist.
10. Die Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Amin ein Monoamin ist.
11. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, wobei das Monoamin ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzylamin und Hexylamin.
12. Die Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Isocyanat ein polyfunktionelles monomeres Isocyanat ist.
13. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, wobei das Isocyanat 1,6-Hexamethyldiisocyanat.
14. Die Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Rheologiemodifizierungsmittel (b) dadurch charakterisiert ist, dass das Verhältnis von Amin zu Isocyanat 0,7 bis 1,5:1 ist.
15. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 2 oder einem der Ansprüche 3 bis 14, soweit sie von Anspruch 2 abhängig sind, worin das Härtungsmittel (d) ein aminoplastisches Harz ist.
16. Eine härtbare Beschichtungszusammensetzung, enthaltend:
von 5 bis 85 Gew.-% eines filmbildenden Polymers, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylpolymeren, Polyesterpolymeren und Polyetherpolymeren, wobei dieses filmbildende Polymer anhängende und/oder endständige carbamatfunktionelle Gruppen hat,
von 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines Rheologiemodifizierungsmittels, umfasst von dem Reaktionsprodukt eines Amins und eines Isocyanats, und
von 5,0 bis 60 Gew.-% eines aminoplastischen Härtungsmittels, wobei die Gewichtsprozentage auf die Gesamt-Feststoffgewichte der härtbaren Beschichtungszusammensetzungen bezogen sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen