



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 06 801 T2 2004.01.29

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 141 069 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 06 801.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/GB99/04423

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 962 456.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/39186

(86) PCT-Anmeldetag: 23.12.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 06.07.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.10.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 09.04.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29.01.2004

(51) Int Cl.⁷: C08G 18/79

C08G 18/68, C09D 175/00

(30) Unionspriorität:

9828446 24.12.1998 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

PPG Industries Ohio, Inc., Cleveland, Ohio, US

(72) Erfinder:

FENN, Robert, David, Burnham, Buckinghamshire
SL1 7ND, GB

(74) Vertreter:

v. Füner Ebbinghaus Finck Hano, 81541 München

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

[0001] Gegenstand dieser Erfindung sind Beschichtungszusammensetzungen, ihre Herstellung und Verwendung.

[0002] Für die Originallackierung von Automobilen und für ihre Reparatur verwendete Beschichtungen wird gefordert, dass sie sehr gute physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel Härte und Wasser- und Lösungsmittelbeständigkeit aufweisen. Von den Beschichtungszusammensetzungen wird auch gefordert, dass sie über gute Applikations- und Ausseheneigenschaften verfügen, so dass sie unter Verwendung von Spritzapplikation leicht auf ein Substrat aufzutragen sind und endgültige Filme mit gutem Glanz ergeben.

[0003] Eine Beschichtungszusammensetzungsklasse, von der bekannt ist, dass sie zum Lackieren von Automobilen verwendet wird, umfasst ein Hydroxyl-funktionelles Polymer, wie zum Beispiel einen Polyester oder ein Acrylpolymer und ein Polyisocyanat. Nach Applikation auf das Substrat reagieren diese beiden Komponenten zusammen zur Bildung einer Polyurethan-Beschichtung. Auf diese Zusammensetzungen wird folglich häufig als auf "Polyurethan-Beschichtungszusammensetzungen" verwiesen, obwohl das Polyurethan genau genommen nur gebildet wird, wenn die Beschichtung härtet.

[0004] Diese Polyurethan-Beschichtungszusammensetzungen wurden seit vielen Jahren weit verbreitet in der Automobil-Reparatlackindustrie (Refinish-Industrie) eingesetzt, aber leiden an dem Nachteil, dass Polyisocyanate als Atemweg-Sensibilisatoren bekannt sind, und folglich muss ihre Verwendung mit äußerster Vorsicht erfolgen, besonders um die Inhalation des Lacksprays während des Spritzens durch den Anwender zu verhindern. Dies erfordert gewöhnlich, dass der Anwender eine Atemschutzmaske mit Luftversorgung tragen muss. Ein alternativer Lacktyp ist ganz eindeutig wünschenswert.

[0005] Wir haben nun eine überraschende alternative Beschichtungszusammensetzungsklasse entdeckt, die Applikations- und Fertigfilm-eigenschaften verleihen kann, die denen der Polyurethan-Beschichtungen ähnlich oder besser sind. Diese alternativen Beschichtungszusammensetzungen umfassen ein Polymer, das Uretdion-Gruppen und Acrylat, Maleinsäure- oder Fumarsäuregruppen inkorporiert, welches Polymer mit einem Polyamin-Vernetzer vernetzt ist. Dies stellt eine vollkommene Abwendung von den Entwicklungen der letzten 25 Jahre auf dem Gebiet der Reparatlack-Beschichtungszusammensetzungen dar, die sich fast alle auf die Polyurethan-Zusammensetzungen konzentriert haben.

[0006] GB-1409496 und US 5814689 offenbaren Uretdion enthaltende Polyurethane, die mit Polyaminen vernetzt sind. Es wird jedoch nicht auf die Verwendung von Polyestern oder gemischten Polyestern mit Acrylat, Malein- oder Fumarsäuregruppen verwiesen.

[0007] EP-424745 offenbart einen Maleinsäure oder Fumarsäure enthaltenden Polyurethan-Polyester für UV von vier Radikalkernen [sic]. Eine Amin-Vernetzung wird jedoch nicht erwähnt.

[0008] Erfindungsgemäß ist eine Beschichtungszusammensetzung vorgesehen, umfassend:

i) ein Polymer mit Uretdion-Gruppen und

ii) einen Polyamin-Vernetzer,

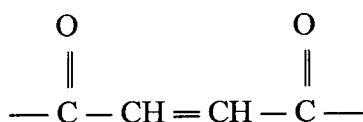
wobei genanntes Polymer ein Polyester oder ein gemischtes Polyester-Polyurethan ist, welcher Polyester oder welches gemischte Polyester-Polyurethan andere Gruppen aufweist, die zum Reagieren mit dem Polyamin-Vernetzer fähig sind, welche anderen Gruppen Acrylat, Maleinsäure- oder Fumarsäure-Gruppen sind.

[0009] Die Uretdion-Gruppen können Seitengruppen sein, sie befinden sich jedoch bevorzugt in der Polymer-Hauptkette. Das Polymer ist bevorzugt ein Polyester.

[0010] Geeignete Polyester leiten sich von einer mehrbasischen Säure, einer Polyhydroxyverbindung und einer Verbindung mit Uretdion-Gruppen und reaktiven Gruppen her.

[0011] Mehrbasische Säuren sind Verbindungen mit zwei oder mehr Carbonsäure-Gruppen. Derartige mehrbasische Säuren sind im Polyesterfach weithin bekannt. Beispiele geeigneter mehrbasischer Säuren sind C₁₋₆-Alkandisäuren, wie zum Beispiel Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure oder Hexandisäure, cycloaliphatische Säuren, wie zum Beispiel Hexahydrophthalsäure, ungesättigte Alkandisäuren, wie zum Beispiel Fumar- oder Maleinsäuren, Dimersäuren und aromatische Säuren, wie zum Beispiel Phthalsäure, Isophthalsäure und Trimellithsäure. Ester bildende Derivate derartiger Säuren können anstelle der freien Säuren auch verwendet werden. Ester bildende Derivate schließen Anhydride und niederes Alkyl, wie zum Beispiel Methyl- oder Ethylester ein. Gemische aus zwei oder mehr Säuren oder ihre Ester bildenden Derivate können verwendet werden.

[0012] Der Polyester kann andere Amin-reaktive Gruppen aufweisen, die zur Reaktion mit dem Polyamin-Vernetzer, wie zum Beispiel Acetoacetat oder Epoxid, fähig sind. Bevorzugter weist der Polyester Einheiten der folgenden Formel (I) auf:



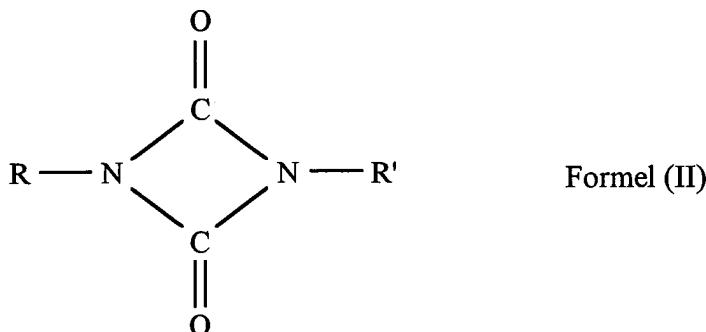
Formel (I)

worin die Carbonylgruppen cis oder trans sein können. Diese Einheiten reagieren auch mit Amingruppen an dem Polyamin-Vernetzer und sehen zusätzlich Orte zum Vernetzen des Polyesters vor. Diese Einheiten können von Maleinsäure oder Fumarsäure oder von Ester bildenden Derivaten dieser Säuren, wie zum Beispiel Maleinsäureanhydrid oder dem niederen Alkyl, wie zum Beispiel Methyl- oder Ethylestern dieser Säuren hergeleitet werden. Diese Einheiten leiten sich bevorzugt von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid her.

[0013] Mindestens 25% der Gruppen an dem Polymer, die mit dem Polyisocyanat-Vernetzer reagieren, sind bevorzugt Uretdion-Gruppen.

[0014] Polyhydroxyverbindungen sind Verbindungen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen und sind im Polyesterfach weithin bekannt. Beispiele geeigneter Polyhydroxyverbindungen sind Diole, wie zum Beispiel Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Propandiol, Butylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Triole, wie zum Beispiel Trimethylolpropan und Glycerin, Tetrole, wie zum Beispiel Pentaerythritol und höhere Polyole, wie zum Beispiel Sorbitol. Gemische aus zwei oder mehr dieser Polyole können verwendet werden.

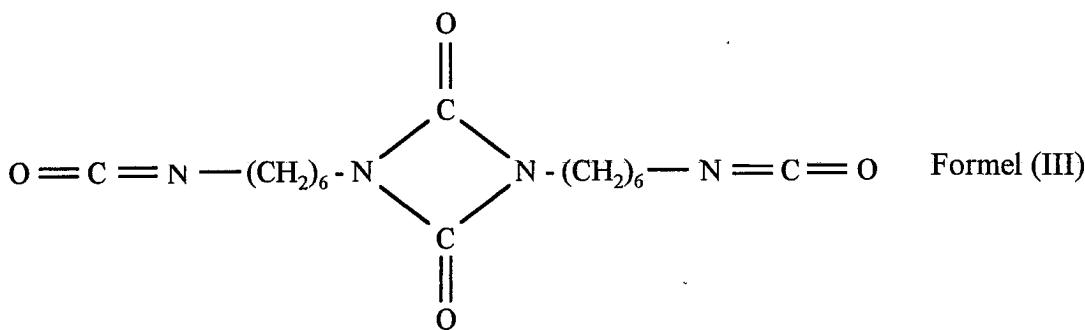
[0015] Uretdion-Gruppen sind Gruppen der folgenden Formel (II):



Formel (II)

worin R und R' die Reste der Polyester-Polymer-Hauptkette sind.

[0016] Diese Uretdion-Gruppen können in die Polyester-Hauptkette durch Verwendung einer Verbindung mit Uretdion-Gruppen und auch reaktiven Gruppen, die mit den anderen Komponenten des Polyesters reagieren, inkorporiert werden, um auf diese Weise in die Polyester-Hauptkette inkorporiert zu werden. Beispiele von reaktiven Gruppen sind Hydroxylgruppen, Säuregruppen, Epoxidgruppen und Isocyanatgruppen. Ein Beispiel einer Verbindung mit Uretdion-Gruppen und reaktiven Gruppen ist das Uretdion eines Diisocyanats, wie zum Beispiel Hexamethylendiisocyanat-Uretdion (erhältlich als HD100™, das auch einen Anteil höherer Addukte umfasst, von Arco) der folgenden Formel (III):



Formel (III)

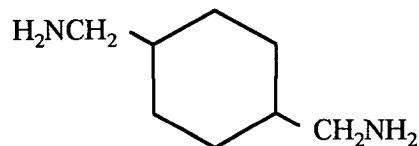
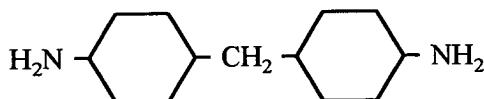
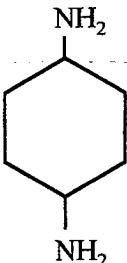
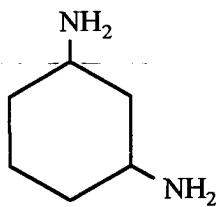
[0017] In diesem Fall sind die reaktiven Gruppen Isocyanatgruppen, die mit Hydroxyl-Gruppen an den Polyolen reagieren und auf diese Weise in die Hauptkette des Polyesters inkorporiert werden.

[0018] Gemischte Polyester-Polyurethane können auf eine ähnliche Weise wie die Polyester hergestellt werden, aber unter Verwendung eines Di- oder Polyisocyanats anstelle von einem Teil der mehrbasischen Säure. Geeignete Diisocyanate sind Tetramethylxylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Toluendiisocyanat. Zu geeigneten Polyisocyanaten zählen die Isocyanuratrimere, Allophanate und Uretdione von Diisocyanaten, wie zum Beispiel diejenigen, die oben beschrieben sind wie auch die Reaktionsprodukte dieser Diisocyanate mit Polyolen. Polyole sind Verbindungen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen. Geeignete Polyole schließen Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythritol ein. Viele dieser Polyisocyanate

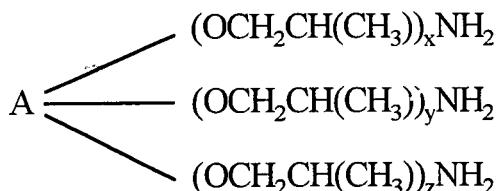
sind im Handel erhältlich, zum Beispiel unter dem Desmodur-Warenzeichen von Bayer oder dem Tolonate-Warenzeichen von Rhodia.

[0019] Der Polyester weist bevorzugt 0,5 bis 4 mol/kg Uretdion-Gruppen basierend auf dem Gewicht des Polyesters auf. Der Polyester weist ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 600 bis 4000, bevorzugter 600 bis 2000 auf.

[0020] Das Polyamin ist eine Verbindung mit zwei oder mehr Amingruppen pro Molekül, bevorzugt 2 bis 6. Bevorzugte Diamine mit zwei Amingruppen sind aliphatische und cycloaliphatische Diamine. Beispiele geeigneter aliphatischer und cycloaliphatischer Diamine sind Ethyleniamin, Propyleniamin, 1,6-Hexandiamin und cycloaliphatische Diamine der folgenden Formeln:



[0021] Nützlich sind auch Polyamine, die drei oder mehr primäre Amingruppen enthalten. Beispiele derartiger Polyamine schließen Tris-(2-aminoethyl)amin, $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ ein, und die Produkte der JeffamineTM-Reihe, die von der Jefferson Chemical Company hergestellt werden, weisen die folgende allgemeine Struktur auf:

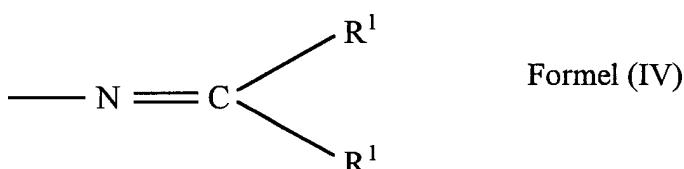


worin A der Rest eines aliphatischen Triols, wie zum Beispiel Glycerin oder Trimethylolpropan ist, und x, y and z ganze Zahlen sind, deren Summe zwischen 5 und 85 liegt.

[0022] Geeignete Verbindungen, die drei oder mehr Amingruppen enthalten, können durch Zusammenfügen von Verbindungen mit weniger Amingruppen hergestellt werden. So kann zum Beispiel Diethylentriamin durch Reaktion mit Methyldiisobutylketon in sein Bis-diketimin umgewandelt werden, und die verbleibende sekundäre Amingruppe kann dann mit einem Diisocyanat oder einem Diepoxid zur Reaktion gebracht werden, um ein Polyamin zu geben, das vier Amingruppen aufweist, oder mit einem Triisocyanat, um ein Polyamin mit sechs Amingruppen zu geben. Diamine können mit Triisocyanaten zur Reaktion gebracht werden, um Triamine zu geben. Diamine können mit einem Maleatester, wie zum Beispiel Dimethylmaleat zur Reaktion gebracht werden, um ein Triamin zu geben.

[0023] Bei den Amingruppen kann es sich um freie Amingruppen handeln, die Amingruppen sind jedoch bevorzugt blockierte primäre Amingruppen. Beispiele blockierter primärer Amingruppen sind Aldimine und Ketiminingruppen.

[0024] Aldimine oder Ketiminingruppen sind Gruppen der folgenden Formel (IV):



worin R¹ und R² unabhängig H, Alkyl, cycloaliphatisches oder substituiertes Alkyl, Aryl oder eine cycloalipatische Gruppe sind.

[0025] Bevorzugte Ketimine und Aldimine werden durch Reaktion eines Polyamins mit einem Aldehyd oder Keton erhalten. Beispiele von Aldehyden und Ketonen, die zur Verwendung bei der Herstellung der Aldimine und Ketimine geeignet sind, sind diejenigen, die 1 Kohlenstoffatom bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, wie zum Beispiel Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisopropylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon.

[0026] Ein besonders bevorzugtes Aldimin ist Desmophen TPLS 2124TM von Bayer, und ein besonders bevorzugtes Ketimin ist VPLS 2965TM von Bayer.

[0027] Die Komponenten werden bevorzugt dergestalt verwendet, dass das Verhältnis der Amingruppen an dem Polyamin zu der Anzahl der Amin-reaktiven Gruppen in dem Polyester in dem Bereich von 0,7 : 1 bis 3 : 1, bevorzugter 0,9 : 1 bis 1,5 : 1 liegt.

[0028] Der Polyester oder das Polyester-Polyurethan kann anhand konventioneller Mittel hergestellt werden. Im Allgemeinen werden die Komponenten des Polyesters zusammengeschmolzen oder werden in einem geeigneten Lösungsmittel, wie zum Beispiel Xylen, aufgelöst. Die Schmelze oder Lösung wird dann dergestalt erhitzt, dass das in der Reaktion zwischen der Säure und den Hydroxylgruppen gebildete Wasser entfernt wird. Wenn die Komponenten zusammengeschmolzen sind, kann das Wasser unter Verwendung einer Fraktioniersäule bei Temperaturen zwischen 150 und 250°C zweckmäßigerweise entfernt werden. Wenn die Komponenten in einem Lösungsmittel aufgelöst Weden, kann das Wasser zweckmäßigerweise durch azeotrope Destillation unter Verwendung eines Dean-Stark-Apparates bei der Rückflusstemperatur des Lösungsmittels entfernt werden. Eine Kombination dieses Verfahrens kann verwendet werden, wobei die Komponenten initial zusammengeschmolzen und Wasser unter Verwendung einer Fraktioniersäule entfernt und dann Lösungsmittel zugefügt und weiteres Wasser unter Verwendung eines Dean-Stark-Apparates entfernt wird. Wenn ein Polyisocyanat eingeschlossen werden soll, entweder zum Einführen der Uretdion-Gruppen oder zum Herbeiführen eines Polyester-Polyurethans, dann wird dies im Allgemeinen nach Reaktion der anderen Komponenten und bei einer niedrigeren Temperatur, wie zum Beispiel zwischen 50 und 100°C zugefügt, weil die Isocyanat-Gruppen viel reaktiver als Säure- oder Estergruppen sind. Bevorzugt wird ein Katalysator für die Isocyanat-Hydroxyl-Reaktion, wie zum Beispiel ein Zinnkatalysator, wie zum Beispiel Dibutylzinnlaurat, eingeschlossen.

[0029] Die Zusammensetzungen umfassen bevorzugt auch ein flüchtiges organisches Lösungsmittel. Das flüchtige organische Lösungsmittel kann jedwedes Lösungsmittel, welches das Polyisocyanat auflöst, und das Hydroxyl-funktionelle Polymer sein. Es kann ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff, wie zum Beispiel Solvesso 100TM, Toluol oder Xylen, ein Alkohol, wie zum Beispiel Butanol oder Isopropanol, ein Ester, wie zum Beispiel Butylacetat oder Ethylacetat, ein Keton, wie zum Beispiel Aceton, Methylisobutylketon oder Methylethylketon, ein Ether, ein Ether-Alkohol oder ein Ether-Ester oder ein Gemisch von jedwem von diesen sein.

[0030] Die Zusammensetzungen können auch andere konventionelle Lackadditive, wie zum Beispiel Pigmente, Füller, UV-Absorptionsmittel und Verlaufhilfsmittel sein.

[0031] Die Zusammensetzungen können durch Mischen der Komponenten hergestellt werden. Wenn die Zusammensetzung ein organisches Lösungsmittel umfasst, können die Zusammensetzungen durch Lösen der Komponenten in dem organischen Lösungsmittel in jeglicher Reihenfolge hergestellt werden. Die Zusammensetzung wird bevorzugt durch Zufügen des Polyamins zu den anderen Komponenten kurz vor Gebrauch hergestellt. Hierdurch werden Probleme mit der Topfzeit dieser Zusammensetzungen vermieden.

[0032] Die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung kann auf die Oberfläche eines Substrats aufgebracht werden und dann zum Trocknen und Härteten stehen gelassen oder veranlasst werden. Erfindungsgemäß ist ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats vorgesehen, das die Schritte des Auftragens einer Schicht einer erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung auf die Oberfläche des Substrats vorsieht und danach Veranlassen der Schicht zum Härteten oder Stehenlassen der Schicht zum Härteten.

[0033] Die Beschichtungszusammensetzung kann durch konventionelle Mittel, wie zum Beispiel einen Pinsel, eine Rolle oder durch Spritzen, bevorzugt Spritzen aufgebracht werden. Das Substrat kann zum Beispiel Metall, Kunststoff, Holz oder Glas sein und kann eine zuvor lackierte Oberfläche sein. Die Zusammensetzungen sind besonders nützlich zum Reparatlackieren (Refinish) von Automobilen und besonders als Grundierungen.

[0034] Die aufgebrachte Schicht kann bei Umgebungstemperatur zum Härteten stehen gelassen werden, in dem Fall, in dem das Hydroxylpolymer und der Vernetzer bei Umgebungstemperaturen zusammen reagieren. Als Alternative kann die Schicht bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel 50–120°C zur Beschleunigung des Härtens thermisch behandelt werden. Trocknen und Härteten nehmen in der Regel zwischen 5 Minuten und 24 Stunden in Anspruch, abhängig von den Umgebungsbedingungen und von den speziellen Komponenten, die verwendet werden. Zweckmäßigerweise dauert es ca. 15 Minuten bis ca. 5 Stunden.

[0035] Erfindungsgemäß sind auch beschichtete Gegenstände vorgesehen, die durch das Verfahren erhältlich sind.

[0036] Die Erfindung wird nun mittels der folgenden Beispiele veranschaulicht.

1. Uretdion-Gruppen enthaltende Polyester 1–3

Stufe 1

[0037] Die in Tabelle 1 aufgelisteten Komponenten wurden unter Röhren unter einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, bis das Gemisch exotherm (bei ca. 90°) zu reagieren begann, zu welchem Zeitpunkt das Erhitzen gestoppt wurde. Die Temperatur des Gemischs stieg aufgrund der exothermen Reaktion auf ca. 140°C an. Nachdem die exotherme Reaktion vorüber war und die Temperatur abzufallen begann, wurde das Erhitzen wieder aufgenommen; und die Temperatur wurde auf 205°C angehoben. Als die Temperatur angehoben wurde, wurde Wasser über die Fraktioniersäule entfernt. Als sich das Gemisch bei 205°C befand und sich die Entwicklung von Wasser verlangsamt hatte, wurde das Gemisch abkühlen lassen.

Stufe 2

[0038] Die Fraktioniersäule wurde durch eine Dean-Stark-Säule ersetzt, die mit Xylen gefüllt war. Xylen (27 g) wurde dem Gemisch zugefügt, und die Temperatur wurde bis zum Rückfluss angehoben, um weiteres Wasser zu entfernen. Wenn die Säurezahl des Gemischs 20–25 mg KOH/g nicht flüchtiger Substanzen erreichte, wurde die Hitze entfernt.

Stufe 3

[0039] In dem Fall von Polyester 1 wurde die Temperatur auf 60°C reduziert, die in Tabelle 1 angegebene Butylacetatmenge wurde zugefügt und das Gemisch gerührt, um eine homogene Lösung zu geben. In dem Fall von Polyestern 2 und 3 wurde die Temperatur auf 60°C reduziert, und die Mengen von in Tabelle 1 gezeigtem HD 100 (Hexamethylendiisocyanat-Uretdion, von Arco) und Butylacetat wurden zugefügt. Das Gemisch wurde bei 60°C gerührt, bis keine Isocyanat-Gruppen mehr in dem Gemisch mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden konnten.

Tabelle 1

	Polyester 1	Polyester 2	Polyester 3
Stufe 1			
Neopentylglycol	237,51	259,2	300,3
Trimethylolpropan	21,42	23,4	27,1
Maleinsäureanhydrid	230,53	201,3	145,8
Stufe 3			
HD 100	0	192,7	559,4
Butylacetat	273,1	407,5	646

[0040] Die sich ergebenden Polyester enthielten alle ca. die gleiche Anzahl von Gruppen pro durchschnittlicher Polymerkette, die mit den Amingruppen an dem Polyamin-Vernetzer in Reaktion traten. Im Polyester 1 leiten sich alle die reaktiven Gruppen von Maleinsäureanhydrid her, im Polyester 2 leiten sich 80% der reaktiven Gruppen von Maleinsäureanhydrid her und 20% sind Uretdion-Gruppen, und im Polyester 3 leiten sich 50% der reaktiven Gruppen von Maleinsäureanhydrid her und 50% sind Uretdion-Gruppen. Die Funktionalitäten der Polymere werden in Tabelle 9 beschrieben.

2. Beschichtungszusammensetzungen

[0041] Die Polyester von Abschnitt 1 oben wurden mit einem Ketimin (VPLS 2965 von Bayer) in den in Tabelle 2 unten gezeigten Mengen gemischt. Die Komponenten wurden bei einem konstanten Verhältnis von Amingruppen an dem Ketimin zu den Uretdion-Gruppen insgesamt und Maleinsäuregruppen an dem Polymer gemischt.

Tabelle 2

	Zusammensetzung 1	Zusammensetzung 2	Zusammensetzung 3
Polyester 1	20	-	-
Polyester 2	-	20	-
Polyester 3	-	-	20
VPLS 2965	10,5	8	5,9
Butylacetat	7	5,3	3,9

Testen

[0042] Die Zusammensetzungen wurden mit einer 200-µm-Blockstreichmaschine auf Glas ausgestrichen. Die Filme wurden 30 Minuten bei 60°C thermisch behandelt. Die Härte der Filme wurde unter Verwendung eines König-Härtetesters nach 1 Stunde und nach 3 Tagen gemessen. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3

	Zusammensetzung 1	Zusammensetzung 2	Zusammensetzung 3
1 Stunde	Klebrig	10	13
3 Tage	143	99	69

[0043] Diese Ergebnisse zeigen die verbesserte frühe Härte, die durch Einschließen von Uretdion-Gruppen in das Polymer erhalten wurde.

3. Uretdion-Gruppen enthaltender Polyester 4

Stufe 1

[0044] Neopentylglycol (628,0 g) und Maleinsäureanhydrid (447,3 g) wurden unter Röhren unter einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, bis das Gemisch (bei ca. 130°C) exotherm zu reagieren begann, zu welchem Zeitpunkt das Erhitzen gestoppt wurde. Die Temperatur des Gemisches stieg aufgrund der exothermen Reaktion auf ca. 160°C an. Nachdem die exotherme Reaktion vorüber war und die Temperatur abzufallen begann, wurde das Erhitzen wieder aufgenommen, und die Temperatur wurde auf 205°C angehoben. Als die Temperatur angehoben wurde, wurde Wasser über eine Fraktioniersäule entfernt. Als sich das Gemisch bei 205°C befand und sich die Entwicklung von Wasser verlangsamt hatte, wurde das Gemisch abkühlen lassen.

Stufe 2

[0045] Die Fraktioniersäule wurde durch eine Dean-Stark-Säule ersetzt, die mit Xylen gefüllt war. Xylen (80 g) wurde dem Gemisch zugefügt, und die Temperatur wurde bis zum Rückfluss angehoben, um weiteres Wasser zu entfernen. Wenn die Säurezahl des Gemisches 20–25 mg KOH/g nicht flüchtiger Substanzen erreichte, wurde die Hitze entfernt.

Stufe 3

[0046] Die Temperatur wurde auf 60°C reduziert, und HD 100 (428,2 g) und Butylacetat (892,0 g) wurden zugefügt. Das Gemisch wurde bei 60°C gerührt, bis keine Isocyanat-Gruppen mehr in dem Gemisch mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden konnten. Die Funktionalität des Polymers wird in Tabelle 9 zusammengefasst.

4. Beschichtungszusammensetzungen

[0047] Die Polyester von Abschnitten 1 und 3 oben wurden mit einem Ketimin (VPLS 2965 von Bayer) in den in Tabelle 4 unten gezeigten Mengen gemischt. Die Komponenten wurden bei einem konstanten Verhältnis von Amingruppen an dem Ketimin zu den Uretdion-Gruppen insgesamt und Maleinsäuregruppen an dem Polymer gemischt.

Tabelle 4

	Zusammensetzung 4	Zusammensetzung 5
Polyester 1	80	-
Polyester 2	-	80
VPLS 2965	42	32
Butylacetat	34,3	34,1

Testen

[0048] Die Zusammensetzungen wurden mit einer 200-µm-Blockstreichmaschine auf Glas ausgestrichen. Die Filme wurden zum Härteln bei Raumtemperatur stehen lassen. Die staubfreie Zeit (DFT) von jedem System wurde durch Aufbringen von Staub auf die Platte in 5-Minuten-Intervallen bestimmt. Die staubfreie Zeit (DFT) war die Zeit nach Applikation, wenn der Staub unter Verwendung eines kleinen Pinsels ohne Markierung der Beschichtung entfernt werden konnte. Die Härte der Filme wurden unter Verwendung eines König-Härtetesters nach 1 Tag und nach 1 Woche gemessen. Ein Lösungsmittel-Spot-Test wurde durchgeführt, wobei ein Tropfen Methylethyleketon zu verschiedenen Zeitpunkten nach Applikation auf die Beschichtung gebracht wurde. Nach 10 Minuten wurde der Tropfen mit einem weichen Tuch entfernt, und jedwede Beschädigung an dem Film wurde aufgezeichnet. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 5 hervor.

Tabelle 5

	Zusammensetzung 4	Zusammensetzung 5
Staubfreie Zeit (DFT;Minuten)	35	25
König-Härte	1 Tag	16
	1 Woche	51
Lösungsmittel-Spot-Test	1 Tag	Film aufgelöst
	1 Woche	Film aufgelöst

[0049] Diese Ergebnisse zeigen die verbesserte staubfreie Zeit und Lösungsmittelbeständigkeit, die durch Einschließen von Uretdion-Gruppen in das Polymer erhalten wurden.

5. Herstellung eines Ketimins 1

Stufe 1

[0050] Diethylentriamin (308,5 g) und Methylisobutylketon (MiBK, 799,1 g) wurden einem Kolben zugefügt, der mit einem Rührer, Stickstoffeinlass und einem Dean-Stark-Kondensator gefüllt mit MiBK ausgerüstet war. Das Gemisch wurde bis zum Rückfluss angehoben, und der Rückfluss wurde fortgesetzt, bis 107,7 g Wasser gesammelt wurden.

Stufe 2

[0051] Die Temperatur wurde auf 60°C reduziert, und HDT LV (Isocyanuratrimer von Hexamethylentriisocyanat, erhältlich von Rhodia, 545,6 g) wurde über einen Zeitraum von 90 Minuten langsam zugefügt. Die Temperatur wurde zwischen 60 und 100°C aufrechterhalten. Sobald das Zufügen abgeschlossen war, wurde die

Temperatur über 30 Minuten bei 100°C aufrechterhalten.

6. Beschichtungszusammensetzungen

[0052] Polyester von Abschnitten 1 und 3 oben wurden mit einem Ketimin 1 in den in Tabelle 6 unten gezeigten Mengen gemischt. Die Komponenten wurden bei einem konstanten Verhältnis von Amingruppen an dem Ketimin zu den Uretdion-Gruppen insgesamt und Maleinsäuregruppen an dem Polymer gemischt.

Tabelle 6

	Zusammensetzung 6	Zusammensetzung 7
Polyester 1	80	-
Polyester 4	-	80
Ketimin 1	58,4	42,8
Methylisobutylketon	58,6	51,9

Testen

[0053] Die Zusammensetzungen wurden mit einer 200-µm-Blockstreichmaschine auf Glas ausgestrichen. Die Filme wurden zum Härten bei Raumtemperatur stehen lassen. Gesonderte Glasplatten wurden auch 30 Minuten bei 60°C gehärtet. Die staubfreie Zeit (DFT) von jedem System wurde durch Aufbringen von Staub auf die Platte in 5-Minuten-Intervallen bestimmt. Die staubfreie Zeit war die Zeit nach Applikation, wenn der Staub unter Verwendung eines kleinen Pinsels ohne Markierung der Beschichtung entfernt werden konnte. Die druckfreie Zeit (PFT) wurde bestimmt, indem eine 1"-Scheibe aus Whatman-Filterpapier Nr. 1 auf die trocknende Platte unter einen Gummistopfen (1" und ein Gewicht von 50 g gebracht wurde. Das Filterpapier wird genau 60 Sekunden an Ort und Stelle gehalten, und das Gewicht und der Stopfen werden danach entfernt. Die Platte wurde dann angehoben und umgekehrt. Die PFT war die Zeit, wenn das Filterpapier erstmals abfällt, ohne eine Markierung auf der Beschichtung zu hinterlassen. Ein Lösungsmittel-Spot-Test wurde durchgeführt, wobei ein Tropfen Methylethylketon zu verschiedenen Zeitperioden nach Applikation auf die Beschichtung gebracht wurde. Nach 10 Minuten wurde der Tropfen mit einem weichen Tuch entfernt und jedwede Beschädigung an dem Film wurde aufgezeichnet. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 7 hervor.

Tabelle 7

			Zusammensetzung 6	Zusammensetzung 7
Härtung bei Raumtemperatur	DFT (Minuten)		20	15
	PFT (Minuten)		110	70
	Lösungsmittel-Spot-Test	2 Tage	Film aufgelöst	Keine Wirkung
		1 Monat	Keine Wirkung	Keine Wirkung
Härtung bei 60°C	Lösungsmittel-Spot-Test	2 Tage	Film aufgelöst	Keine Wirkung
		1 Monat	Keine Wirkung	Keine Wirkung

[0054] Diese Ergebnisse zeigen die verbesserte staubfreie Zeit, druckfreie Zeit und Lösungsmittelbeständigkeit, die durch Einschließen von Uretdion-Gruppen in das Polymer erhalten wurden.

7. Uretdion-Gruppen enthaltender Polyester 5

Stufe 1

[0055] Neopentylglycol (376,1 g) und Maleinsäureanhydrid (236,05 g) wurden unter Röhren unter einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, bis das Gemisch (bei ca. 80°C) exotherm zu reagieren begann, zu welchem Zeitpunkt das Erhitzen gestoppt wurde. Die Temperatur des Gemisches stieg aufgrund der exothermen Reaktion auf ca.

130°C an. Nachdem die exotherme Reaktion vorüber war und die Temperatur abzufallen begann, wurde das Erhitzen wieder aufgenommen, und die Temperatur wurde auf 205°C angehoben. Als die Temperatur angehoben wurde, wurde Wasser über eine Fraktioniersäule entfernt. Als sich das Gemisch bei 205°C befand und sich die Entwicklung von Wasser verlangsamt hatte, wurde das Gemisch abkühlen lassen.

Stufe 2

[0056] Die Fraktioniersäule wurde durch eine Dean-Stark-Säule ersetzt, die mit Xylen gefüllt war. Xylen (40 g) wurde dem Gemisch zugefügt, und die Temperatur wurde bis zum Rückfluss angehoben, um weiteres Wasser zu entfernen. Wenn die Säurezahl des Gemischs 30 mg KOH/g nicht flüchtiger Substanzen erreichte, wurde die Hitze entfernt.

Stufe 3

[0057] Die Temperatur wurde auf 60°C reduziert, und HD 100 (387,9 g) und Butylacetat (575,4 g) wurden zugefügt. Das Gemisch wurde bei 60°C gerührt, bis keine Isocyanat-Gruppen in dem Gemisch mehr mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden konnten. Die Funktionalität des Polymers wird in Tabelle 9 zusammengefasst.

8. Beschichtungszusammensetzungen

[0058] Eine Automobilreparatur-Grundierungszusammensetzung (Refinish-Grundierungszusammensetzung) der vorliegenden Erfindung wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt.

[0059]

Tabelle 8

Bestandteile	Gewicht
Schleifpaste	
Polyester 4	354,6
Butylacetat	129,8
Xylen	35,6
Methylpropoxolacetat	14,9
Silika-Extender	13,9
Kaolin	104,0
Talcum	104,0
Calciummagnesiumcarbonat	213,9
Baryte	294,8
Titandioxid	213,9
"Let down" (Fertigmischung)	
Polyester	90,0
Methylpropoxolacetat	57,0
Butylacetat	84,9

[0060] Die Schleifpaste wurde durch Kombination aller der Bestandteile in einem geeigneten Gefäß unter Rühren bei hoher Geschwindigkeit unter Verwendung einer Cowles-Rührwerk hergestellt. Das Rühren wurde bei hoher Geschwindigkeit fortgesetzt, bis eine Mahlfeinheit von 20–25 µm erreicht wurde. Als Nächstes wurde das "Let-down" (Fertigmischung) mit der Schleifpaste unter Rühren gemischt.

[0061] Die Grundierungszusammensetzung wurde anhand von Applikation der Grundierung durch Spritzen auf kaltgewalzte Stahltestplatten, Decklackieren mit einer Colourcoat (Farbschicht) und dann Bewertung der Testplatten auf Gitterschnitt-Adhäsion und Aussehen getestet. Zwei Testplatten wurden mit P 180-Sandpapier abgerieben und mit Lösungsmittel, Testbenzin, abgewischt. Die Platten wurden dann mit 20–25 µm chromatfreiem Haftgrund P565-713 (erhältlich von ICI Autocolor und wie auf dem Produktdatenblatt angewiesen) beschichtet. Fünf Volumenteile der obigen Grundierung wurden dann mit einem Volumenteil Ketimin 1 und einem Volumenteil Methylisoamylketon gemischt. Die aktivierte Grundierung wurde durch Spritzen auf eine der Platten aufgebracht, um einen Filmaufbau von 100–120 µm zu geben. Die andere Platte wurde mit Hi Build Filler Surfacer P565-888 (erhältlich von ICI Autocolor, verwendet wie auf dem Produktdatenblatt angewiesen) beschichtet. Beide Platten wurden 30 Minuten bei 60°C thermisch behandelt und mit P360-Sandpapier abgerieben. Beide Platten ließen sich leicht glätten. 100 Gewichtsteile Aquabase – mittelgrober Aluminium-Grundstoff P968-9987 wurden mit 10,3 Gewichtsteilen Aquabase-Aktivator P935-2018 und 3 Gewichtsteilen Aquaba-

se-Verdünner P275-366 (alle von ICI Autocolor erhältlich) gemischt. Dies wurde auf beide Platten aufgetragen, um einen Filmaufbau von 12–15 µm zu geben. Beide Platten wurden dann mit P190-670 Clearcoat (erhältlich von ICI Autocolor, verwendet wie auf dem Produktdatenblatt angewiesen) beschichtet. Beide Platten wiesen ein ausgezeichnetes Aussehen auf, und es trat im Verlauf eines Monats keine wahrnehmbare Verschlechterung des Aussehens auf. Die Gitterschnitt-Adhäsion wurde nach ASTM D3359 einen Tag und einen Monat nach der Applikation gemessen. Beide Platten ergaben eine Adhäsion von 100%.

Tabelle 9

Harz	Feststoffgehalt (/%)	Funktionalität (/mol/kg Feststoffe)	Funktionalitätsverteilung (Mol-%)	
Polyester 1	60	5,2	100	0
Polyester 2	60	4,0	80	20
Polyester 3	60	3,0	50	50
Polyester 4	60	4,0	80	20
Polyester 5	60	3,7	67	33

Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung umfassend:
 - ein Polymer mit Uretdion-Gruppen und,
 - einen Polyamin-Vernetzer,
 wobei genanntes Polymer ein Polyester oder ein gemischtes Polyester-Polyurethan ist, welcher Polyester oder welches gemischte Polyester-Polyurethan andere Gruppen aufweist, die zum Reagieren mit dem Polyamin-Vernetzer fähig sind, welche anderen Gruppen Acrylat, Maleinsäure- und Fumarsäure-Gruppen sind.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Polymer auch Gruppen der folgenden Formel (I) aufweist:

$$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ || & || \\ \text{---C---CH=CH---C---} \end{array} \quad \text{Formel (I)}$$
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, worin die Gruppen von Formel I von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid hergeleitet werden.
4. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin sich die Uretdion-Gruppen in der Polymer-Hauptkette befinden.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin sich die Uretdion-Gruppen von einer Verbindung herleiten, bei der es sich um das Uretdion eines Diisocyanats handelt.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, worin das Diisocyanat Hexamethylendiisocyanat ist.
7. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin der Polyester 0,5 bis 4 mol/kg Uretdion-Gruppen basierend auf dem Gewicht des Polyesters aufweist.
8. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin der Polyester ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 600 bis 4000 aufweist.
9. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin das Polyamin 2 bis 6 Amingruppen aufweist.
10. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin das Polyamin geblockte Amin-

gruppen aufweist.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin das Polyamin ein Ketimin oder Aldimin ist.
12. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin das Verhältnis der Amingruppen an dem Polyamin zu der Anzahl der reaktiven Amingruppen in dem Polyester in dem Bereich von 0,7 : 1 bis 3 : 1 liegt.
13. Verfahren zum Herstellen einer Zusammensetzung nach Anspruch 1, welches Folgendes umfasst: Menschen
 - i) eines Polymers mit Uretdion-Gruppen wie nach einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert und
 - ii) eines Polyamin-Vernetzers.
14. Verfahren zum Beschichten eines Substrats, welches die Schritte des Auftragens einer Schicht einer Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 auf eine Oberfläche des Substrats und danach die Schicht zum Härten zu veranlassen oder die Schicht härten lassen umfasst.
15. Beschichtetes Substrat, das anhand des Verfahrens nach Anspruch 14 erhaltbar ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen