

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 411 259 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 626/2002
(22) Anmeldetag: 23.04.2002
(42) Beginn der Patentdauer: 15.04.2003
(45) Ausgabetag: 25.11.2003

(51) Int. Cl.⁷: **C09D 5/04**
C08L 67/07

(30) Priorität:
05.06.2001 DE 10127290 beansprucht.

(73) Patentinhaber:
SOLUTION AUSTRIA GMBH
A-8402 WERNDORF, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:
URBANO EDMUND DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
KLASS HELMUT
GRAZ, STEIERMARK (AT).
PRUCHER WERNER
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) THIXOTROPE POLYESTERHARZ-ZUSAMMENSETZUNGEN

AT 411 259 B

(57) Polyesterharz-Zusammensetzungen enthaltend ein Thixotropiermittel **b**, das erhältlich ist durch Reaktion eines Umsetzungsproduktes **b1** aus einem multifunktionellen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Isocyanat **b11** und einer olefinisch ungesättigten Hydroxylgruppenhaltigen Verbindung **b12** mit einem aliphatischen oder araliphatischen Amin **b2**, wobei die Aminogruppe stets mit einem aliphatischen Kohlenstoffatom verbunden ist, wobei das Verhältnis der Anzahl der Isocyanatgruppen in **b11** zur Anzahl der Hydroxylgruppen in **b12** 1 : 0,2 bis 1 : 0,6 beträgt, und die Isocyanatgruppen in **b1** durch die Umsetzung mit dem Amin **b2** vollständig verbraucht werden.

Die Erfindung betrifft thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Bindemittel in radikalisch härtbaren Beschichtungsmitteln.

Thixotropie ist vor allem bei solchen Beschichtungsmitteln vorteilhaft, die manuell durch Streichen oder Walzen aufgebracht werden, da so das Abtropfen des Lackes und das Abrinnen an senkrechten Flächen verhindert wird. Bei Spritzapplikation ist eine Thixotropierung vor allem bei Dickschichtsystemen erforderlich, wie sie z.B. für die Möbellackierung üblich sind. Insbesondere bei Verwendung von lösungsmittelfreien ungesättigten Polyesterharz-Lacken ist eine Thixotropierung notwendig, weil keine Abdunstung eines Lösungsmittels erfolgt und das Beschichtungsmittel bis zur Härtung fließfähig bleibt.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, ungesättigten Polyesterharzen beispielsweise durch Zusatz von pyrogener Kieselsäure oder Schichtsilikaten thixotrope Eigenschaften zu verleihen. Solcherart erhaltene thixotrope Lacke zeigen aber bei Lichteinfall Trübungen, so daß die Beschichtung von glänzenden Substraten nicht möglich ist.

Versuche, ungesättigte Polyesterharze durch die Modifikation mit Harnstoffgruppen analog dem in GB-A 1 454 388 beschriebenen Verfahren zu thixotropieren, mißlingen, weil die Verträglichkeit des Thixotropiermittels mit ungesättigten Polyesterharzen schlecht ist und zu Entmischung führt, wodurch trübe Produkte erhalten werden, die keine klaren Lackfilme ergeben.

Nach der Patentanmeldung WO 98/24845 gelingt die Herstellung klarer Lackfilme mit Bindemitteln, die durch Harnstoffgruppen enthaltende Verbindungen thixotropiert sind. Dabei wird ein im Polyesterharz gelöstes Diamin mit einem Diisocyanat-Monoalkohol-Addukt umgesetzt, wobei im Falle langkettiger Reste in dem Monoalkohol offenbar eine bessere Verträglichkeit mit dem Harz erreicht wird. Lacke mit derartigen Thixotropiermitteln zeigen jedoch ungenügende Lösungsmittel- und Wetterbeständigkeit, bei Wärmelagerung ergibt sich eine stärkere Vergilbung offenbar durch die Zersetzung des Thixotropiermittels.

Es wurde gefunden, daß dieser Mangel durch Einbau von ungesättigten, gegenüber der radikalischen Härtung von ungesättigten Polyesterharzen reaktiven Gruppen in das Thixotropiermittel behoben werden kann. Überraschenderweise ergab sich, daß durch die Einführung einer olefinischen Doppelbindung, welche aus (Meth)acrylsäurederivaten stammt, im Thixotropiermittel eine zusätzliche Verstärkung der Thixotropie und durch die Reaktion mit dem ungesättigten Polyesterharz bzw. mit dem als Reaktivverdünner verwendeten Styrol eine verbesserte Chemikalien- und Wetterbeständigkeit erreicht wird und solcherart hergestellte Beschichtungen eine höhere Vergilbungsresistenz zeigen.

Die erfindungsgemäße Polyesterharz-Zusammensetzung unterscheidet sich von der aus WO 98/24845 bekannten insbesondere durch den Einsatz von ungesättigten aliphatischen Polyurethan-Harnstoffen als Thixotropiermittel, die durch Umsetzung eines aliphatischen Diisocyanats mit einer unterstöchiometrischen Menge eines olefinisch ungesättigten Hydroxyesters, gegebenenfalls in Gegenwart eines Monoalkohols mit 1 bis 24 C-Atomen und anschließende Reaktion des noch isocyanatfunktionellen Polyurethans mit einem (Poly)amin erhalten werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher thixotrope Zusammensetzungen von ungesättigten Polyesterharzen, enthaltend

- mindestens einen ungesättigten Polyester **a1**, bevorzugt gelöst in einem reaktiven Lösungsmittel **a2**, das mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthält,
- ein Thixotropiermittel **b**, das erhältlich ist durch Reaktion eines Umsetzungsproduktes **b1** aus einem multifunktionellen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Isocyanat **b11** und einer olefinisch ungesättigten, Hydroxylgruppen-haltigen Verbindung **b12**, bevorzugt ausgewählt aus mindestens einfach olefinisch ungesättigten Hydroxyalkylestern **b121** von aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren **b1211** und mehrwertigen aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen **b1212** mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und Umsetzungsprodukten **b122** von aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren **b1211** und aliphatischen Epoxiden **b1222** ausgewählt aus Oxiran, Methyloxiran, 1,2-Epoxybutan, 1,2-Epoxyhexan, Glycidyläthern von linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und Glycidylestern von aliphatischen gesättigten linearen, verzweigten oder cyclischen Carbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, mit einem aliphatischen oder araliphatischen Amin **b2**, wobei die Aminogruppe stets mit einem aliphatischen Kohlenstoffatom verbunden ist,

wobei das Verhältnis der Anzahl der Isocyanatgruppen in **b11** zur Anzahl der Hydroxylgruppen in **b12** 1 : 0,2 bis 1 : 0,6 beträgt, und die Isocyanatgruppen in **b1** durch die Umsetzung mit dem Amin **b2** vollständig verbraucht werden.

5 Bevorzugt wird eine ungesättigte Polyesterharzharz-Zusammensetzung aus Massenanteilen von 75 bis 99 %, insbesondere 80 bis 98 %, und besonders bevorzugt von 90 bis 97 % von ungesättigten Polyesterharzen **a1** bzw. deren Lösungen **a**, und 1 bis 25 %, insbesondere 2 bis 20 % und besonders bevorzugt 3 bis 10 % des Thixotropierungsmittels **b**, wobei die Summe der Massenanteile von **a1** bzw. **a** und **b** 100 % ergibt.

10 Bei der Synthese des Zwischenproduktes **b1** kann zusätzlich mindestens ein aliphatischer gesättigter oder ungesättigter, linearer, verzweigter oder cyclischer Monoalkohol **b13** mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden, wobei in diesem Fall das Verhältnis der Anzahl der Isocyanatgruppen in **b11** zur Summe der Anzahl der Hydroxylgruppen in **b12** und **b13** 1 : 0,2 bis 1 : 0,6 beträgt.

15 Die Umsetzungsprodukte **b122** enthalten pro Molekül im Mittel 2 bis 10 Bausteine abgeleitet von den Epoxiden **b1222** und einen Baustein abgeleitet von der Carbonsäure **b1211**.

Die Epoxide **b1222** sind bevorzugt ausgewählt aus Oxiran, Methyloxiran und deren Mischungen oder aus Glycidylestern verzweigter aliphatischer Monocarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind darunter bevorzugt die Glycidylester von Neopentansäure (2,2-Dimethylpropionsäure), Neononansäure (2,2-Dimethylheptansäure), Neodecansäure (2,2-Dimethyloctansäure), Neoundecansäure (2,2-Dimethylnonansäure) sowie deren kommerziell erhältlichen Mischungen.

Die Amine **b2** sind bevorzugt aliphatische primäre Diamine mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Äthylendiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan.

25 Die Carbonsäuren **b1211** sind bevorzugt ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Mischungen.

Die Alkohole **b1212** weisen bevorzugt zwei Hydroxylgruppen auf und sind ausgewählt aus Glykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol sowie Neopentylglykol.

30 Die Isocyanate **b11** weisen bevorzugt zwei Isocyanatgruppen auf. Insbesondere sind sie ausgewählt aus 1,6-Diisocyanatohexan, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, Bis-(4-Isocyanatocyclohexyl)methan, Isophorondiisocyanat, 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan und 1,4-Diisocyanatocyclohexan.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der thixotropen Polyesterharz-Zusammensetzungen durch Zusatz eines Thixotropierungsmittels **b** zu einem ungesättigten Polyesterharz **a1** oder dessen Lösung **a**, wobei das Thixotropiermittel **b** durch Umsetzung eines isocyanatfunktionellen Umsetzungsproduktes **b1** und einer aminischen Komponente **b2** vorzugsweise in Gegenwart zumindest eines Teils der Lösung **a** des ungesättigten Polyesterharzes erhältlich ist, und bei der Herstellung von **b1** durch Umsetzung von einem mehrfunktionellen Isocyanat **b11** mit einem olefinisch ungesättigten Hydroxyester **b12**, gegebenenfalls in Gegenwart eines aliphatischen Monoalkohols **b13** mit 1 bis 24 C-Atomen, das Verhältnis der Zahl der Isocyanatgruppen in **b11** zur Zahl der Hydroxylgruppen in **b12** (bzw. **b12** und **b13**) 1 : 0,2 bis 1 : 0,6 ist, und wobei die Mengen von **b1** und **b2** so gewählt werden, daß nach Abschluß der Reaktion keine Isocyanatfunktion mehr nachweisbar ist.

45 Die Umsetzung der isocyanatfunktionellen Komponente **b1** mit der aminischen Komponente **b2** erfolgt vorzugsweise in Gegenwart zumindest eines Anteiles des ungesättigten Polyesterharzes **a1**, wobei gemäß dieser Ausführungsform mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 50% der Masse des ungesättigten Polyesterharzes **a1** bereits bei dieser Umsetzung zugegen sind, während die restlichen maximal 80 % bzw. maximal 50 % der Masse des ungesättigten Polyesterharzes erst nach der Umsetzung von **b1** und **b2** zugesetzt werden.

50 Besonders bevorzugt ist es, das Amin **b2** in der Lösung **a** des ungesättigten Polyesterharzes **a1** zu lösen und diese Mischung mit der Komponente **b1** umzusetzen.

Gegenstand der Erfindung ist weiter die Verwendung der nach diesem Verfahren erhaltenen, thixotropen ungesättigten Polyesterharz-Zusammensetzungen, gegebenenfalls auch in Kombination mit anderen ungesättigten Polyesterharzen, vor allem in über einen radikalischen Mechanismus härtenden Beschichtungsmitteln.

55 Unter ungesättigten Polyesterharzen **a1** versteht man durch Polykondensation nach bekannten

Verfahren hergestellte Polykondensate, wie sie bei D. H. Salomon, "The Chemistry of Organic Filmformers"; S. 133 - 154, Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., 2nd Edition 1982, beschrieben sind.

Die Polyester **a1** sind Kondensationsprodukte von gesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten mehrwertigen Alkoholen **a11**, mehrwertigen Carbonsäuren **b12** oder deren Anhydriden, ausgewählt aus aliphatischen linearen, verzweigten und cyclischen Carbonsäuren und aromatischen Carbonsäuren, und ungesättigten aliphatischen linearen, verzweigten und cyclischen Carbonsäuren **a13** oder deren Anhydriden.

Die Alkohole **a11** sind dabei ausgewählt aus Glykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 3-Oxa-1,5-pentandiol, 3,6-Dioxa-1,8-octandiol und 3,6,9-Trioxaundecan-1,11-diol.

Die Carbonsäuren **a12** sind ausgewählt aus Adipinsäure, Glutarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Die Carbonsäuren **a13** sind ausgewählt aus Maleinsäure(anhydrid), Fumarsäure, Itaconsäure und Diels-Alder-Addukten aus Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien.

Als reaktive Lösungsmittel **a2** kommen insbesondere Styrol, Vinyltoluol, Methylmethacrylat, α -Methylstyrol und Diallylphthalat in Frage.

Ungesättigten Polyesterharze zeichnen sich durch einen Gehalt von ungesättigten Einheiten aus, welche bei der radikalischen Härtung gegebenenfalls mit Reaktivverdünnern **a2** wie Styrol oder Methylmethacrylat vernetzen.

Für die erfindungsgemäße Zusammensetzung kommen als Komponente **a1** beliebige ungesättigte Polyesterharze oder deren Mischungen zum Einsatz, die bevorzugt in Reaktivverdünnern **a2** wie Styrol und/oder Methylmethacrylat angelöst sind.

Die Komponente **b1** wird durch Umsetzung eines mehrfunktionellen aliphatischen Isocyanats **b11** mit einem olefinisch ungesättigten Hydroxyester **b12**, gegebenenfalls in Gegenwart eines bevorzugt ungesättigten Monoalkohols **b13** mit 1 bis 24 C-Atomen erhalten, wobei das Verhältnis der Anzahl der Isocyanatgruppen in **b11** zur Anzahl der Hydroxylgruppen in **b12** und **b13** (soweit diese Komponente mitverwendet wird) 1 : 0,2 bis 1 : 0,6 beträgt. Die Hydroxylgruppen-haltigen Komponenten **b12** und **b13** werden also im stöchiometrischen Unterschuß eingesetzt, bezogen auf die Anzahl der Hydroxyl- und Isocyanatgruppen. Die Komponente **b1** weist daher noch (unreagierte) Isocyanatgruppen auf und wird daher als "isocyanatfunktionell" bezeichnet.

Die mehrfunktionellen Isocyanate **b11** sind lineare, verzweigte oder cyclische aliphatische Verbindungen mit zwei oder mehreren Isocyanatgruppen im Molekül. Bevorzugt werden Diisocyanate; es können auch Gemische von Isocyanaten (Mono-, Di-, Tri- und höher funktionelle Isocyanate) eingesetzt werden, wobei die mittlere Isocyanatfunktionalität (mittlere Anzahl der Isocyanatgruppen je Molekül) mindestens 1,8, bevorzugt mindestens 2,0 beträgt. Beispiele für geeignete mehrfunktionelle Isocyanate sind Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan. Auch dimere und trimere Isocyanate (Uretdione und Isocyanurate) sowie Reaktionsprodukte von mehrfunktionellen Isocyanaten, wie Allophanate und Biurete können eingesetzt werden; von diesen sind die Verbindungen mit zwei Isocyanatgruppen bevorzugt.

Als Reaktionspartner **b12** für diese mehrfunktionellen Isocyanate werden bevorzugt Hydroxyalkylester **b121** von aliphatischen α , β - ungesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest eingesetzt; bevorzugt werden z. B. 2-Hydroxyäthyl-, 3-Hydroxypropyl- und 4-Hydroxybutylester von Methacrylsäure oder Acrylsäure eingesetzt; die Komponente **b12** kann auch Alkoxylierungsprodukte **b122** zum Beispiel von (Meth)Acrylsäure bis zu einem Alkoxylierungsgrad von 10 mol Alkylenoxid pro 1 mol (Meth)Acrylsäure enthalten, wobei das Alkylenoxid bevorzugt aus Äthylen- und Propylenoxid sowie deren Mischungen ausgewählt ist, wie z. B. (Meth)Acrylsäure-triäthylenglykolmonoester.

Zur Steuerung der Verträglichkeit des Thixotropiermittels mit einer Reihe von ungesättigten Polyesterharzen können gegebenenfalls weitere Monoalkohole **b13** mit 1 bis 24 C-Atomen, die auch ungesättigt sein können, wie z. B. Lauryl-, Stearyl-, Oleyl- und Linoleylalkohol oder deren Mischungen mit anderen (Fett)alkoholen, wie sie aus natürlichen Ressourcen entstehen, oder auch Allylalkohol und seine Alkoxylierungsprodukte oder hydroxyfunktionelle Polyallyläther, wie z. B. Trimethylolpropandiallyläther, eingesetzt werden. Der Einsatz von gesättigten Monoalkoholen ist ebenfalls möglich, insbesondere zur Erzielung einer besseren Verträglichkeit des Thixotropier-

mittels mit dem ungesättigten Polyesterharz. Die Stoffmenge der Verbindungen **b13** kann bis zu 100 % der Stoffmenge der Verbindungen **b12** betragen.

Als Komponente **b2** können aliphatische lineare, cyclische oder verzweigte Amine sowie auch araliphatische Amine eingesetzt werden, bei denen die Aminogruppen jeweils an ein aliphatisches Kohlenstoffatom gebunden sind, bevorzugt primäre Diamine, wie z. B. 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Alkylendiamine und deren alkylsubstituierte Vertreter mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z. B. 1,2-Äthandiamin, Hexan-1,6-diamin, Neopentandiamin, 2-Butyl-2-äthyl-1,5-pentandiamin, 2-Methyl-1,6-hexandiamin, Isophorondiamin, 1,2-Propandiamin, Xylylendiamin und Norbornandiamin. Als weitere geeignete Polyamine sind Polyoxyalkylen-Polyamine mit zwei primären Aminogruppen zu nennen, wie z. B. Polyoxyäthylen- und Polyoxypropylendiamin mit jeweils einer gewichtsmittleren molaren Masse von bevorzugt 200 bis 800 g/mol. In bestimmten Fällen ist auch der Einsatz von primären oder sekundären Monoaminen möglich.

Bei der erfindungsgemäßen Synthese der Komponente **b** erfolgt vor allem die Additionsreaktion zwischen den Isocyanatgruppen der Komponente **b1** und den Aminogruppen der Komponente **b2**, während offenbar eine Reaktion zwischen den Isocyanatgruppen der Komponente **b1** und den gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Hydroxyl- und Carboxylgruppen des ungesättigten Polyesterharzen (Komponente **a1**) nur in untergeordnetem Ausmaß, insbesondere bei höheren Temperaturen, stattfindet.

Die Herstellung des Thixotropiermittels kann, wie oben beschrieben, separat oder in Gegenwart der ungesättigten Polyesterharz-Komponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder eines Teiles davon durchgeführt werden. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Thixotropiermittel im ungesättigten Polyesterharz in situ gebildet. Dabei wird die Komponente **b2** mit dem ungesättigten Polyesterharz **a1** oder bevorzugt dessen Lösung **a** gemischt und bei einer Temperatur von 0 bis 80 °C die (separat hergestellte) isocyanatfunktionelle Komponente **b1** zugegeben und bis zum vollständigen Umsatz (Verbrauch) der Isocyanatgruppen reagiert.

Nach dem Abkühlen resultiert eine als Alleinbindemittel oder als Zumischharz einsetzbare, in der Regel radikalisch vernetzende, thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung, die zur Formulierung von Überzugs-, Beschichtungs-, und Abdichtmassen verwendet werden kann.

In der Regel erfolgt die Vernetzungsreaktion des so thixotropierten Bindemittels nach gegebenenfalls weiteren Modifikationen und gegebenenfalls nach Zugabe von Reaktivverdünnern, Lösungsmitteln und weiteren Zusatzstoffen nach der Applikation.

Lacke, die erfindungsgemäßen Polyesterharz-Zusammensetzungen als Bindemittel enthalten, können als Überzugsmittel für Substrate aller Art wie Holz, Metall, Kunststoffe und Leder, und auch für mineralische Untergründe dienen. Sie lassen sich durch Spritzen, Streichen, Tauchen und Walzen aufbringen. Sie können als Klarlacke oder pigmentierte Lacke eingesetzt werden und führen zu Lackierungen mit hohem Oberflächenglanz und hoher Brillanz in dicken Schichten, geringer Vergilbung bei Belastung mit UV-Licht bei höherer Temperatur, sehr gutem Verhältnis von Härte zu Elastizität, guter Wasser- und Chemikalienbeständigkeit und guter Wetterfestigkeit.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken. Alle Angaben in Prozent ("%") bedeuten Massenanteile der betreffenden Komponente (Masse der Komponente dividiert durch Masse der Mischung, multipliziert mit 100%).

Die Säurezahl ist gemäß DIN 53 402 bzw. DIN EN ISO 3682 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse m_b dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

In den Beispielen wurden folgende ungesättigten Polyesterharze **a1** eingesetzt:

Polyesterharz A

handelsübliches ungesättigtes Polyesterharz vom Glanzpolyestertyp, allyläthermodifiziert, hart aushärtend, 65%ig in Styrol; Säurezahl (DIN EN ISO 3682): 20 bis 25 mg/g; dynamische Viskosität (DIN EN ISO 3219 / 23 °C): 400 bis 700 mPa·s; Gelierzeit ca. 12 Minuten.

Polyesterharz B

AT 411 259 B

handelsübliches ungesättigtes Polyesterharz vom Glanzpolyestertyp, weich aushärtend, 65%ig in Styrol; Säurezahl (DIN EN ISO 3682): 15 bis 25 mg/g; dynamische Viskosität (DIN EN ISO 3219 / 23 °C): 500 bis 800 mPa·s; Gelierzeit ca. 25 Minuten.

5 **Polyesterharz C**

handelsübliches ungesättigtes Polyesterharz, modifiziert mit Dicyclopentadien, hart aushärtend, 65%ig in Styrol; Säurezahl (DIN EN ISO 3682): 20 bis 25 mg/g; dynamische Viskosität (DIN EN ISO 3219 / 23 °C): 300 bis 500 mPa·s; Gelierzeit ca. 10 Minuten

10

Isocyanatfunktionelle Komponenten b1a bis b1e

Das in Tabelle 1 angeführte Diisocyanat wurde im angegebenen Verhältnis mit dem (Meth)acrylsäure-hydroxyalkylester und dem Alkohol in der Weise umgesetzt, daß das Diisocyanat und 0,1% (Massenanteil bezogen auf die Reaktionsmischung) Dibutylzinndilaurat als Katalysator im Reaktionsgefäß vorgelegt wurde und bei einer Temperatur von 30 °C die anderen Rohstoffe zugetropft wurden. Durch die Exothermie der Reaktion stieg die Temperatur dabei bis ca. 50 °C. Diese Temperatur wurde auch bis zum vollständigen Umsatz der Hydroxylgruppen gehalten.

20 **Tabelle 1**

25

30

--	--	--	--	--	--	--

Tabelle 2

35

40

45

50

55

Beispiel	1	2	3	4	5	Vergleich
ungesättigtes Polyesterharz	A	A	A	B	C	B
Masse des Harzes bzw. der Harzlösung (Lieferform) in g	1385	1385	1385	1385	1385	1385
Massengehalt Festharz (Lieferform) in %	65	65	65	65	65	65
Komponente b2 (Massen in g)						
1,2-Diaminoäthan	9,15	-	8,1	9,15	-	-
1,6-Hexandiamin	-	15,8	-	-	15,8	-
m-Xylylendiamin	-	-	-	-	-	15,4
Komponente b1						
Variante (Tabelle 1)	b1a	b1b	b1c	b1a	b1c	b1v
Masse in g	90,85	84,2	91,9	90,85	84,2	84,6
Masse des Thixotropiermittels in der Polyesterharz-Zusammensetzung in g	100	100	100	100	100	100

Thixotropierung der ungesättigten Polyesterharze

Beispiele 1 bis 5

Die Thixotropierung der Bindemittel wurde in einer "in situ-Reaktion" durchgeführt. Dabei wurde die gegebenenfalls geschmolzene Komponente **b2** bei 40 °C mit dem ungesättigten Polyesterharz vollständig gemischt und die Isocyanatkomponente **b1** bei dieser Temperatur in 15 bis 30 Minuten zugegeben. Nach guter Durchmischung wurde der Ansatz 2 Stunden lang auf 45 °C gehalten und zur Kontrolle der Isocyanatwert bestimmt. Bei allen Beispielen lag der Massenanteil an Isocyanatgruppen unter 0,02 % (Erfassungsgrenze), bezogen auf die Masse des Festharzes. Die eingesetzten Massen der betreffenden Komponenten sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleich

Bei der Durchführung des Vergleichsbeispiels wurde wie in WO 98/24845 verfahren, wobei kein Katalysator eingesetzt und die dort angegebene Temperatur eingehalten wurde.

Herstellung eines thixotropen Klarlacks

50 g thixotropes Polyesterharz aus Beispiel 1 (65 %ige Lösung in Styrol) und 50 g desselben nicht thixotropierten Harzes wurden mit weiteren 15 g Styrol und 1,2 g Kobaltlösung (1%ige Lösung von Kobalt-2-äthylhexanoat in Toluol) versetzt, zusätzlich wurden 0,5 g Entgasungsmittel (handelsüblicher Silicon-Entschäumer) und 12,2 g Cyclohexanonperoxidlösung (Härterlösung) einge-rührt. Anschließend wurde weitere Zugabe von 2 g Styrol eine dynamische Viskosität der Lösung bei 23 °C und einer Scherrate von 2500 s⁻¹ von 150 mPa·s eingestellt. Diese Zubereitung wurde mit einer Aufziehrakel sofort auf Holz und eine weiße Kachel appliziert und die Ablaufgrenze gemessen.

Natürlich können auch verschiedene Polyesterharze, die erfindungsgemäß modifiziert sein können, kombiniert werden. So sind Kombinationen aus hart aushärtenden und weich aushärtenden Polyesterharzen üblich, wobei meist nur eine der Komponenten thixotrop modifiziert werden muß. Der Übersichtlichkeit halber wurden in den Beispielen in Tabelle 3 nur die Mischungen der Polyesterharze mit ihren thixotropen Versionen betrachtet.

Die Ablaufgrenze wurde bestimmt, indem der mit Styrol auf Verarbeitungsviskosität (bevorzugt ca. 150 mPa·s) eingestellte Lack in einer Verlauf- und Ablauf-Prüfrakel (Erichsen, Modell 419) auf das Substrat aufgezogen wurde. Beim Ziehen der Rakel mit gleichmäßiger Geschwindigkeit über das Substrat bilden sich 10 in einem Abstand von 1,6 mm nebeneinander liegende Streifen aus mit einer Breite von je 6,4 mm, die Schichtdicke entspricht den Spaltbreiten von 75, 100, 125 etc. bis 300 µm. Das Substrat wurde unmittelbar nach Auftragen der Lackstreifen senkrecht so aufgestellt, daß der dünnste Streifen oben zu liegen kam, und alle Streifen waagrecht ausgerichtet waren. Abhängig von den Ablauf-Eigenschaften des Lackes verlaufen die Streifen zu einer zusammenhängenden Schicht oder bleiben getrennt. Diese Trennlinie entspricht der Ablaufgrenze.

Die Pendelhärte wurde bestimmt, indem der nicht pigmentierte Lack auf eine Glasplatte in einer Schichtdicke von 600 µm aufgetragen wird und nach einer Zeit von 72 Stunden und Aufbewahrung bei Raumtemperatur (20 °C, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit) der Lackfilm nach DIN 53157 gependelt wird.

Die Farbbeständigkeit bei Temperaturbelastung wurde nach einer Härtingszeit von 24 Stunden und einer Lagerung von 1 Woche (168 Stunden) bei 80 °C durch die Farbmessung nach dem CIELAB - System mit einem Farbmeßgerät (Byk Gardner Color View) bestimmt.

Tabelle 3

Beispiel	Ablauf ab	Pendelhärte in s nach 72 h	Farbbeständigkeit b*
1	> 300 µm	107	8,9
2	> 300 µm	95	8,5
3	> 300 µm	80	8,2
4	300 µm	25	14,0
5	> 300 µm	65	12,4
Vergleich	> 300 µm	68	25,3

PATENTANSPRÜCHE:

- Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzungen enthaltend
 - eine Lösung **a** mindestens eines ungesättigten Polyesters **a1** in einem reaktiven Lösungsmittel **a2**, das mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthält,
 - ein Thixotropiermittel **b**, das erhältlich ist durch Reaktion eines Umsetzungsproduktes **b1** aus einem mehrfunktionellen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Isocyanat **b11** und einer olefinisch ungesättigten, Hydroxylgruppen-haltigen Verbindung **b12** mit einem aliphatischen oder araliphatischen Amin **b2**, wobei die Aminogruppe stets mit einem aliphatischen Kohlenstoffatom verbunden ist,

wobei das Verhältnis der Anzahl der Isocyanatgruppen in **b11** zur Anzahl der Hydroxylgruppen in **b12** 1 : 0,2 bis 1 : 0,6 beträgt, und die Isocyanatgruppen in **b1** durch die Umsetzung mit dem Amin **b2** vollständig verbraucht werden.
- Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung **b12** ausgewählt ist aus mindestens einfach olefinisch ungesättigten Hydroxyalkylestern **b121** von aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren **b1211** und mehrwertigen aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen **b1212** mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und Umsetzungsprodukten **b122** von aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren **b1211** und aliphatischen Epoxiden **b1222** ausgewählt aus Oxiran, Methyloxiran, 1,2-Epoxybutan, 1,2-Epoxyhexan, Glycidyläthern von linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und Glycidylestern von aliphatischen gesättigten linearen, verzweigten oder cyclischen Carbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen.
- Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Synthese des Zwischenproduktes **b1** zusätzlich mindestens ein aliphatischer gesättigter oder ungesättigter, linearer, verzweigter oder cyclischer Monoalkohol **b13** mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird, und daß das Verhältnis der Anzahl der Isocyanatgruppen in **b11** zur Summe der Anzahl der Hydroxylgruppen in **b12** und **b13** 1 : 0,2 bis 1 : 0,6 beträgt.
- Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungsprodukte **b122** pro Molekül im Mittel 2 bis 10 Bausteine abgeleitet von den Epoxiden **b1222** und einen Baustein abgeleitet von der Carbonsäure **b1211** enthalten.
- Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxide **b1222** ausgewählt sind aus Oxiran, Methyloxiran und deren Mischungen.
- Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxide **b1222** ausgewählt sind aus Glycidylestern verzweigter aliphatischer Monocarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen.
- Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine **b2** aliphatische primäre Diamine mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen sind.
- Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren **b1211** ausgewählt sind aus Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Mischungen.

9. Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole **b1212** zwei Hydroxylgruppen aufweisen und ausgewählt sind aus Glykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol sowie Neopentylglykol.
- 5 10. Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanate **b11** zwei Isocyanatgruppen aufweisen und ausgewählt sind aus 1,6-Diisocyanatohexan, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, Bis-(4-Isocyanatocyclohexyl)methan, Isophorondiisocyanat, 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)cyclohexan und 1,4-Diisocyanatocyclohexan.
- 10 11. Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester **a1** Kondensationsprodukte sind von gesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten mehrwertigen Alkoholen **a11**, mehrwertigen Carbonsäuren **a12** oder deren Anhydriden, ausgewählt aus aliphatischen linearen, verzweigten und cyclischen Carbonsäuren und aromatischen Carbonsäuren, und ungesättigten aliphatischen linearen, verzweigten und cyclischen Carbonsäuren **a13** oder deren Anhydriden.
- 15 12. Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole **a11** ausgewählt sind aus Glykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 3-Oxa-1,5-pentandiol, 3,6-Dioxa-1,8-octandiol und 3,6,9-Trioxaundecan-1,11-diol.
- 20 13. Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren **a12** ausgewählt sind aus Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure(anhydrid), Tetrahydrophthalsäure(anhydrid), Phthalsäure(anhydrid), Isophthalsäure und Terephthalsäure.
- 25 14. Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren **a13** ausgewählt sind aus Maleinsäure(anhydrid), Fumarsäure, Itaconsäure und Diels-Alder-Addukten aus Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien.
15. Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmittel **a2** ausgewählt sind aus Styrol, Vinyltoluol, Methylmethacrylat, α -Methylstyrol und Diallylphthalat.
- 30 16. Thixotrope Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Massenanteil der Komponente **a** 75 bis 99 % beträgt, und der des Thixotropierungsmittels **b1** bis 25 %, wobei die Summe der Massenanteile 100 % beträgt.
- 35 17. Verfahren zur Herstellung von thixotropen Polyesterharz-Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Umsetzung eines mehrfunktionellen Isocyanats **b11** mit einer olefinisch ungesättigten, Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung **b12** eine isocyanatfunktionelle ungesättigte Verbindung **b1** hergestellt wird, die anschließend mit einem Amin **b2** unter vollständigem Verbrauch der Isocyanatgruppen in **b1** zu einem Thixotropierungsmittel **b** reagiert wird, das zu der Lösung **a** eines ungesättigten Polyesters **a1** in einem reaktiven Lösungsmittel **a2** zugesetzt wird, das mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthält.
- 40 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Verbindungen **b1** und **b2** in Gegenwart zumindest eines Teils der Lösung **a** erfolgt.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin **b2** vor der Umsetzung mit der Komponente **b1** in der Lösung **a** gelöst wird.
- 45 20. Verwendung einer Polyesterharz-Zusammensetzung nach Anspruch 1 zur Formulierung von Überzugsmassen und Abdichtmassen.

KEINE ZEICHNUNG