



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 30 529 T2** 2007.01.18

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 112 291 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 30 529.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/19798**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 945 307.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/012567**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.08.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **09.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.07.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **22.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.01.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 4/40** (2006.01)

**C08F 293/00** (2006.01)

**C08G 18/62** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

|                |                   |           |
|----------------|-------------------|-----------|
| <b>98619 P</b> | <b>31.08.1998</b> | <b>US</b> |
| <b>375019</b>  | <b>16.08.1999</b> | <b>US</b> |

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,  
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, ES, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**WHITE, Daniela, Pittsburgh, PA 15237, US;  
O'DWYER, B., James, Valencia, PA 16059, US;  
SIMPSON, A., Dennis, Wexford, PA 15090, US**

(54) Bezeichnung: **WÄRMEHÄRTENDE ZUSAMMENSETZUNGEN DIE DURCH ATOMTRANSFERRADIKALPOLYMERISATION HERGESTELLTE OH-GRUPPEN ENTHALTENDE POLYMERE ENTHALTEN**

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 eingelegt, 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**

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf wärmehärtende (härtbare) Zusammensetzungen aus einem oder mehreren Vernetzungsmitteln und einem oder mehreren hydroxylfunktionellen Polymeren. Das hydroxylfunktionelle Polymer wird durch Atomübertragungsradikalpolymerisation hergestellt und hat eine gut definierte Polymerkettenstruktur, ein gut definiertes Molekulargewicht und eine gut definierte Molekulargewichtsverteilung. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf Verfahren zum Beschichten eines Substrats, durch solche Verfahren beschichtete Substrate und Farb-plus-Klar-Kompositbeschichtungszusammensetzungen.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Die Verringerung der Umweltbelastung durch härtbare Zusammensetzungen, wie solche, die mit Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen in die Luft während des Aufbringens von härtbaren Beschichtungsbeschichtungen verbunden sind, ist in den letzten Jahren ein Bereich von fortdauernder Untersuchung und Entwicklung gewesen. Demgemäß ist das Interesse an flüssigen Beschichtungszusammensetzungen mit hohem Feststoffgehalt ansteigend gewesen, teilweise aufgrund ihres vergleichsweise niedrigeren Gehalts an flüchtigen organischen Komponenten (VOC), was die Emissionen in die Luft während des Aufbringungsverfahrens signifikant verringert.

**[0003]** Niedrigere VOC-Beschichtungszusammensetzungen sind insbesondere auf dem Markt der Herstellung von Originalautomobilausrüstungen (OEM) erwünscht aufgrund des relativ großen Volumens von Beschichtungen, die verwendet werden. Zusätzlich zu dem Erfordernis niedrigerer VOC-Werte haben jedoch Automobilhersteller sehr strenge Leistungserfordernisse für die Beschichtungen, die verwendet werden. So müssen z.B. Automobil-OEM-Deckbeschichtungen typischerweise eine Kombination von guter äußerer Haltbarkeit und ausgezeichnetem Glanz und Aussehen haben.

**[0004]** Hydroxylgruppenfunktionelle Polymere enthaltende wärmehärtende Beschichtungen sind in großem Umfang als OEM-Automobilgrundiermittel und Deckbeschichtungen verwendet worden. Solche Beschichtungszusammensetzungen umfassen typischerweise ein Vernetzungsmittel mit wenigstens zwei funktionellen Gruppen, die mit Hydroxylgruppen reaktiv sind, und ein hydroxylfunktionelles Polymer. Die in solchen Beschichtungszusammensetzungen verwendeten hydroxylfunktionellen Polymere werden typischerweise durch Standardpolymerisationsverfahren, d.h. Nichtlebend-Radikalpolymerisationsverfahren, hergestellt, die nur eine geringe Regelung des Molekulargewichts, der Molekulargewichtsverteilung und der Polymerkettenstruktur ergeben.

**[0005]** Die physikalischen Eigenschaften, z.B. die Viskosität, eines gegebenen Polymers können direkt mit seinem Molekulargewicht in Bezug gebracht werden. Höhere Molekulargewichte sind typischerweise mit z.B. höheren Tg-Werten und Viskositäten assoziiert. Die physikalischen Eigenschaften eines Polymers mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung, z.B. mit einem Polydispersitätsindex (PDI) über 2,5, können als Mittelwert der individuellen physikalischen Eigenschaften der verschiedenen polymeren Spezies, die es enthält, und den unbestimmten Wechselwirkungen zwischen ihnen charakterisiert werden. Als solche können die physikalischen Eigenschaften von Polymeren mit breiteren Molekulargewichtsverteilungen variabel und schwierig zu regeln sein.

**[0006]** Die Polymerkettenstruktur oder Architektur eines Polymers kann als die Sequenz von Monomerresten entlang dem Polymergrundgerüst oder der Polymerkette beschrieben werden. Ein hydroxylfunktionelles Copolymer, hergestellt durch Standardradikalpolymerisationstechniken, wird eine Mischung von Polymermolekülen mit variierenden individuellen Hydroxyläquivalentgewichten und Polymerkettenstrukturen enthalten. In einem solchen Copolymer sind die hydroxylfunktionellen Gruppen beliebig entlang der Polymerkette lokalisiert. Darüber hinaus ist die Anzahl von funktionellen Gruppen nicht gleichmäßig unter den Polymermolekülen verteilt, so dass einige Polymermoleküle tatsächlich frei von Hydroxylfunktionalität sein können. In einer wärmehärtenden Zusammensetzung ist die Bildung eines dreidimensional vernetzten Netzwerks abhängig sowohl von dem funktionellen Äquivalentgewicht als auch der Architektur der individuellen Polymermoleküle, die es enthält. Polymermoleküle mit geringer oder keiner reaktiven Funktionalität (oder mit funktionellen Gruppen, von denen es unwahrscheinlich ist, dass sie an Vernetzungsreaktionen aufgrund ihrer Lokalisierungen entlang der Polymerkette teilnehmen) werden wenig oder nichts zu der Bildung des dreidimensional vernetzten Netzwerks beitragen, was zu einer herabgesetzten Vernetzungsdichte und weniger als optimalen physikalischen Eigenschaften des schließlich gebildeten Polymerisats, z.B. eine gehärtete oder wärmegehärtete Beschichtung, führt.

**[0007]** Die fortgesetzte Entwicklung neuer und verbesserter wärmehärtender Zusammensetzungen mit niedrigeren VOC-Werten und einer Kombination von vorteilhaften Leistungseigenschaften ist erwünscht. Insbesondere würde es erwünscht sein, wärmehärtende Zusammensetzungen zu entwickeln, die hydroxyfunktionelle Copolymere mit gut definierten Molekulargewichten und gut definierter Polymerkettenstruktur und engen Molekulargewichtsverteilungen, z.B. PDI-Werte von weniger als 2,5, umfassen.

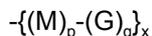
**[0008]** Die internationale Patentveröffentlichung WO 97/18247 und die US-Patentschriften 5,763,548 und 5,789,487 beschreiben ein Radikalpolymerisationsverfahren, das als Atomübertragungs-Radikalpolymerisation (ATRP) bezeichnet wird. Das ATRP-Verfahren wird als Lebendradikalpolymerisation beschrieben, die zur Bildung von Polymeren mit vorhersagbarem Molekulargewicht und vorhersagbarer Molekulargewichtsverteilung führt. Das ATRP-Verfahren dieser Veröffentlichungen ist ebenfalls beschrieben als hoch gleichmäßige Produkte mit geregelter Struktur (d.h. regelbare Topologie, Zusammensetzung) ergebend. Diese Patentveröffentlichungen beschreiben auch durch ATRP hergestellte Polymere, die in einer großen Vielzahl von Anwendungen, z.B. mit Anstrichmitteln und Beschichtungen, verwendbar sind.

**[0009]** Es wäre erwünscht, wärmehärtende Zusammensetzungen zu entwickeln, die hydroxyfunktionelle Copolymere umfassen, hergestellt durch Atomübertragungs-Radikalpolymerisation, und somit gut definierte Molekulargewichte und eine gut definierte Polymerkettenstruktur und enge Molekulargewichtsverteilungen haben. Solche Zusammensetzungen würden niedrigere VOC-Werte aufgrund niedrigerer Viskositäten und eine Kombination von vorteilhaften Leistungseigenschaften, insbesondere in Beschichtungsanwendungen, haben.

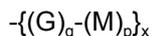
#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0010]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine wärmehärtende Zusammensetzung bereitgestellt, umfassend:

- (a) ein Vernetzungsmittel mit wenigstens zwei funktionellen Gruppen, die mit Hydroxylgruppen reaktiv sind, und
- (b) ein nicht geliertes hydroxyfunktionelles Polymer, das durch Atomübertragungs-Radikalpolymerisation in Gegenwart eines Initiators mit wenigstens einer radikalisch übertragbaren Gruppe hergestellt ist, und worin das Polymer wenigstens eine der folgenden Polymerkettenstrukturen enthält:



oder



worin M ein Rest wenigstens eines ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Monomers ist, der frei von Hydroxyfunktionalität ist, G ein Rest wenigstens eines ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Monomers ist, der Hydroxyfunktionalität hat, p und q die mittleren Anzahlen von Resten bedeuten, die in einem Block von Resten in jeder Polymerkettenstruktur auftreten, und p, q und x jeweils unabhängig für jede Struktur derart ausgewählt sind, dass das hydroxyfunktionelle Polymer ein Molekulargewicht-Zahlenmittel von wenigstens 250 hat.

**[0011]** Ebenfalls werden durch die vorliegende Erfindung Verfahren zum Beschichten eines Substrats unter Verwendung von Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, durch solche Verfahren beschichtete Substrate und Farb-plus-Klar-Kompositbeschichtungszusammensetzungen bereitgestellt.

**[0012]** Mit Ausnahme der Ausführungsbeispiele oder wo sonst angegeben, sind sämtliche Zahlen, die Mengen von Bestandteilen, Reaktionsbedingungen usw. ausdrücken, die in der Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet werden, in sämtlichen Fällen durch den Ausdruck "etwa" modifiziert zu verstehen.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

**[0013]** Wie hierin verwendet, bezieht sich der Ausdruck "Polymer" sowohl auf Homopolymere, d.h. Polymere, die aus einer einzigen Monomerspezies hergestellt sind, als auch auf Copolymere, d.h. Polymere, die aus zwei oder mehreren Monomerspezies hergestellt sind, als auch auf Oligomere.

**[0014]** Das in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendete hydroxyfunktionelle Polymer ist ein nicht geliertes Polymer, hergestellt durch Atomübertragungs-Radikalpolymerisation in Gegenwart eines

Initiators mit wenigstens einer radikalisch übertragbaren Gruppe. Das Polymer enthält wenigstens eine der folgenden Polymerkettenstrukturen:



oder



worin M ein Rest wenigstens eines ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Monomers ist, der frei von Hydroxylfunktionalität ist, G ein Rest wenigstens eines ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Monomers ist, der Hydroxylfunktionalität hat, p und q die mittleren Anzahlen von Resten bedeuten, die in einem Block von Resten in jeder Polymerkettenstruktur auftreten, und p, q und x jeweils unabhängig für jede Struktur derart ausgewählt sind, dass das hydroxylfunktionelle Polymer ein Molekulargewicht-Zahlenmittel ( $M_n$ ) von wenigstens 250, bevorzugt wenigstens 1000 und bevorzugter wenigstens 2000 hat. Das hydroxylfunktionelle Polymer hat ebenfalls typischerweise ein  $M_n$  von weniger als 16000, bevorzugt weniger als 10000 und bevorzugter weniger als 5000. Das  $M_n$  des hydroxylfunktionellen Polymers kann in dem Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte, einschließlich den genannten Werten, liegen. Falls nicht anders angegeben, sind sämtliche in der Beschreibung und den Patentansprüchen beschriebenen Molekulargewichte durch Gel-permeationschromatografie unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt. Es wird darauf hingewiesen, dass die Strukturen I und II "x-Segmente" in dem Polymer definieren.

**[0015]** Die tiefgestellten Indizes p und q, wie in den Strukturen I und II gezeigt, bedeuten mittlere Anzahlen von Resten, die in einem Block von Resten in jeder Polymerkettenstruktur auftreten. Typischerweise haben p und q jeweils unabhängig einen Wert von 0 oder mehr, bevorzugt wenigstens 1, und bevorzugter wenigstens 5 für jede der allgemeinen Polymerstrukturen I und II. Die tiefgestellten Indizes p und q haben ebenfalls jeweils unabhängig einen Wert von typischerweise weniger als 100, bevorzugt weniger als 20 und bevorzugter weniger als 15 für jede der allgemeinen Polymerstrukturen I und II. Die Werte der tiefgestellten Indizes p und q können in dem Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte, einschließlich der genannten Werte liegen. Darüber hinaus ist die Summe von p und q größer als null in einem x-Segment, und q ist größer als null in wenigstens einem x-Segment des Polymers.

**[0016]** Typischerweise hat der tiefgestellte Index x, wie in den Strukturen I und II gezeigt, einen Wert von wenigstens 1. Ebenfalls typischerweise hat der tiefgestellte Index x einen Wert von weniger als 100, bevorzugt weniger als 50 und bevorzugter weniger als 10. Der Wert des tiefgestellten Index x kann in dem Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte, einschließlich der genannten Werte, liegen. Wenn mehr als eine der Strukturen I und/oder II in einem Polymermolekül auftreten, kann darüber hinaus x verschiedene Werte für jede Struktur (wie es p und q können) haben, was eine Vielzahl von Polymerstrukturen, wie Gradientcopolymeren, erlaubt.

**[0017]** Der  $-(M)_p-$ -Teil der allgemeinen Strukturen I und II bedeutet (1) einen Homoblock eines einzelnen Typs des M-Restes (der p Einheiten lang ist), (2) einen alternierenden Block von zwei Typen von M-Resten, (3) einen Polyblock von zwei oder mehreren Typen von M-Resten oder (4) einen Gradientblock von zwei oder mehreren Typen von M-Resten. Für Erläuterungszwecke, wenn der M-Block aus z.B. 10 mol Methylmethacrylat hergestellt ist, bedeutet der  $-(M)_p-$ -Teil der Strukturen I und II einen Homoblock von 10 Resten von Methylmethacrylat. In dem Fall, wo der M-Block z.B. aus 5 mol Methylmethacrylat und 5 mol Butylmethacrylat hergestellt ist, bedeutet der  $-(M)_p-$ -Teil der allgemeinen Strukturen I und II typischerweise, abhängig von den Herstellungsbedingungen, wie einem Durchschnittsfachmann bekannt ist: (a) einen Diblock von 5 Resten von Methylmethacrylat und 5 Resten von Butylmethacrylat mit insgesamt 10 Resten (d.h.  $p = 10$ ), (b) einen Diblock von 5 Resten von Butylmethacrylat und 5 Resten von Methylmethacrylat mit insgesamt 10 Resten, (c) einen alternierenden Block von Methylmethacrylat- und Butylmethacrylatresten, beginnend mit entweder einem Rest von Methylmethacrylat oder einem Rest von Butylmethacrylat und mit insgesamt 10 Resten oder (d) einen Gradientblock von Methylmethacrylat- und Butylmethacrylatresten, beginnend mit entweder Resten von Methylmethacrylat oder Resten von Butylmethacrylat mit insgesamt 10 Resten.

**[0018]** Die  $-(G)_q-$ -Teile der Polymerkettenstrukturen I und II können in ähnlicher Weise zu denen der  $-(M)_p-$ -Teile beschrieben werden.

**[0019]** Die Folgenden werden zum Zweck der Erläuterung der verschiedenen Polymerstrukturen angegeben, die durch die allgemeinen Polymerkettenstrukturen I und II wiedergegeben werden.

## Homoblockpolymerstruktur:

**[0020]** Wenn  $x = 1$  ist, ist  $p = 0$  und  $q = 5$ , die allgemeine Polymerkettenstruktur I bedeutet einen Homoblock von 5 G-Resten, wie spezifischer durch die folgende allgemeine Formel III wiedergegeben.



## Diblockcopolymerstruktur:

**[0021]** Wenn  $x = 1$  ist, ist  $p = 5$  und  $q = 5$ , die allgemeine Polymerkettenstruktur I bedeutet einen Diblock von 5 M-Resten und 5 G-Resten, wie spezifischer durch die folgende allgemeine Formel IV wiedergegeben.



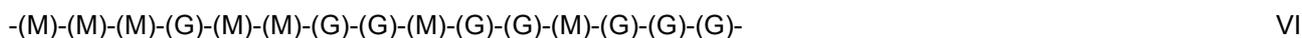
## Alternierende Copolymerstruktur:

**[0022]** Wenn  $x$  größer ist als 1, z.B. 5, und  $p$  und  $q$  jeweils 1 für jedes  $x$ -Segment sind, bedeutet die Polymerkettenstruktur I einen alternierenden Block von M und G-Resten, wie spezifischer durch die folgende allgemeine Formel V wiedergegeben.



## Gradientcopolymerstruktur:

**[0023]** Wenn  $x$  größer als 1, z.B. 4, ist, und  $p$  und  $q$  jeweils unabhängig in dem Bereich von z.B. 1 bis 3 liegen, bedeutet für jedes  $x$ -Segment die Polymerkettenstruktur I einen Gradientblock von M- und G-Resten, wie spezifischer durch die folgende allgemeine Formel VI wiedergegeben.



**[0024]** Gradientcopolymeren können aus zwei oder mehreren Monomeren durch ATRP-Verfahren hergestellt werden und werden allgemein als eine Struktur aufweisend beschrieben, die sich nach und nach und in einer systematischen und vorhersagbaren Weise entlang dem Polymergrundgerüst ändert. Gradientcopolymeren können hergestellt werden durch ATRP-Verfahren durch (a) Variieren des Verhältnisses der zu dem Reaktionsmedium zugeführten Monomere während des Verlaufs der Polymerisation, (b) unter Verwendung einer Monomereinspeisung, die Monomere mit verschiedenen Polymerisationsraten enthält, oder (c) einer Kombination von (a) und (b). Gradientcopolymeren sind in weiteren Einzelheiten auf den Seiten 72 bis 78 der internationalen Patentveröffentlichung WO 97/18247 beschrieben.

**[0025]** Der Rest M der allgemeinen Polymerkettenstrukturen I und II ist abgeleitet von wenigstens einem ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Monomer. Wie hierin und in den Patentansprüchen verwendet, umfasst "ethylenisch ungesättigtes radikalisch polymerisierbares Monomer" Vinylmonomere, (Meth)allylmonomere, Olefine und andere ethylenisch ungesättigte Monomere, die radikalisch polymerisierbar sind.

**[0026]** Klassen von Vinylmonomeren, von welchen M abgeleitet sein kann, umfassen (Meth)acrylate, vinylaromatische Monomere, Vinylhalogenide und Vinylester von Carbonsäuren. Wie hierin und in den Patentansprüchen verwendet, bedeutet "(Meth)acrylat" sowohl Methacrylate als auch Acrylate. Bevorzugt ist der Rest M von wenigstens einem Glied aus Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, vinylaromatischen Monomeren, Vinylhalogeniden, Vinylestern von Carbonsäuren und Olefinen abgeleitet. Spezielle Beispiele von Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, von welchen der Rest M abgeleitet sein kann, umfassen Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat und Isobutyl(meth)acrylat.

**[0027]** Der Rest M kann auch aus Monomeren ausgewählt werden, die mehr als eine (Meth)acrylatgruppe haben, z.B. (Meth)acrylsäureanhydrid und Diethylenglycolbis((meth)acrylat). Der Rest M kann auch ausgewählt werden aus Alkyl(meth)acrylaten, die radikalisch übertragbare Gruppen enthalten, die als Verzweigungsmomere wirken können, z.B. 2-(2-Brompropionyloxy)ethylacrylat.

**[0028]** Spezielle Beispiele von vinylaromatischen Monomeren, von welchen M abgeleitet sein kann, umfassen Styrol, p-Chlormethylstyrol, Divinylbenzol, Vinylnaphthalin und Divinylnaphthalin. Vinylhalogenide, von welchen M abgeleitet sein kann, umfassen Vinylchlorid und Vinylidenfluorid. Vinylester von Carbonsäuren, von welchen M abgeleitet sein kann, umfassen Vinylacetat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat, Vinylester von VERSATIC Acid (VERSATIC Acid ist eine Mischung von tertiären aliphatischen Carbonsäuren, erhältlich von Shell Chemical Company).

**[0029]** Wie hierin und in den Patentansprüchen verwendet, bedeutet "Olefin" ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen, erhalten durch Kracken von Erdölfractionen. Spezielle Beispiele von Olefinen, von welchen M abgeleitet sein kann, umfassen Propylen, 1-Buten, 1,3-Butadien, Isobutylen und Diisobutylen.

**[0030]** Wie hierin und in den Patentansprüchen verwendet, bedeutet "(Meth)allylmonomer(e)" Monomere, die substituierte und/oder unsubstituierte Allylfunktionalität enthalten, d.h. ein oder mehrere Radikale, wiedergegeben durch die folgende allgemeine Formel VII



VII

worin R Wasserstoff, Halogen oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist. Am üblichsten ist R Wasserstoff oder eine Methylgruppe. Beispiele von (Meth)allylmonomeren umfassen (Meth)allylalkohol, (Meth)allylether, wie Methyl(meth)allylether, (Meth)allylester von Carbonsäuren, wie (Meth)allylacetat, (Meth)allylbenzoat, (Meth)allyl-n-butyrat und (Meth)allylester von VERSATIC Acid.

**[0031]** Andere ethylenisch ungesättigte radikalisch polymerisierbare Monomere, von welchen M abgeleitet sein kann, umfassen cyclische Anhydride, z.B. Maleinsäureanhydrid, 1-Cyclopenten-1,2-dicarbonsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid, Ester von Säuren, die ungesättigt sind, aber keine α,β-ethylenische Unsättigung haben, z.B. Methyl ester von Undecylensäure, und Diester von ethylenisch ungesättigten dibasischen Säuren, z.B. Diethylmaleat.

**[0032]** Der in den vorstehenden Strukturen als (G)<sub>q</sub> bezeichnete Monomerblock kann von einem Monomertyp oder einer Mischung von zwei oder mehreren Monomeren abgeleitet sein. Wie vorstehend diskutiert, können solche Mischungen Blöcke von Monomerresten sein oder sie können alternierende Reste sein.

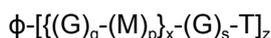
**[0033]** Der Rest G der allgemeinen Polymerkettenstrukturen I und II kann von Monomeren mit Hydroxyfunktionalität abgeleitet sein. Typischerweise ist der Rest G von wenigstens einem Glied von Hydroxyalkylacrylaten und Hydroxyalkylmethacrylaten abgeleitet, die 2 bis 4 Kohlenstoffatome in der Hydroxyalkylgruppe haben, umfassend z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und Hydroxybutyl(meth)acrylat. Der Rest G kann alternativ von Allylalkoholen und Vinylalkoholen abgeleitet sein. Alternativ kann Hydroxyfunktionalität in das Polymer durch Nachreaktion eingeführt werden, wie dadurch, dass zuerst ein epoxy- oder säurefunktionelles Polymer hergestellt und dann mit einer säurefunktionellen (wenn das Polymer epoxyfunktionell ist) oder epoxyfunktionellen (wenn das Polymer säurefunktionell ist) Verbindung zum Bilden eines Polymers mit sekundärer Hydroxyfunktionalität umgesetzt wird.

**[0034]** Bevorzugt enthält das Polymer wenigstens eine der folgenden Polymerkettenstrukturen.



(VIII)

oder



(IX)

worin die tiefgestellten Indizes r und s mittlere Anzahlen von Resten bedeuten, die in den jeweiligen Blöcken von M- und G-Resten auftreten. Die -(M)<sub>r</sub>- und -(G)<sub>s</sub>- Teile der allgemeinen Strukturen VIII und IX haben Bedeutungen ähnlich zu denjenigen, wie vorstehend hierin mit Bezug auf die Teile -(M)<sub>p</sub>- und -(G)<sub>q</sub>- beschrieben. Der Teil φ ist oder ist abgeleitet von einem Rest des Initiators, der frei von der radikalisch übertragbaren Gruppe ist, p, q und x sind wie vorstehend definiert, z ist wenigstens 1, T ist oder ist abgeleitet von der radikalisch übertragbaren Gruppe des Initiators, und das epoxyfunktionelle Polymer hat einen Polydispersitätsindex von weniger als 2,5, bevorzugt weniger als 2,0, bevorzugter weniger als 1,8 und noch bevorzugter weniger als 1,5.

**[0035]** Es wird darauf hingewiesen, dass die Strukturen VIII und IX das Polymer selbst bedeuten können, oder

alternativ jede der Strukturen ein Endsegment des Polymers umfassen kann. Wenn z.B. das Polymer durch ATRP unter Verwendung eines Initiators mit einer radikalisch übertragbaren Gruppe hergestellt ist und  $z = 1$  ist, kann jede der Strukturen VIII und IX ein ganzes lineares Polymer bedeuten. Wenn jedoch das hydroxyfunktionelle Polymer ein Sternpolymer oder ein anderes verzweigtes Polymer ist, worin einige der Verzweigungen keine Hydroxyfunktionalität haben können, bedeuten die allgemeinen Polymerkettenstrukturen VIII und IX einen Teil des hydroxyfunktionellen Polymers.

**[0036]** Für jede der allgemeinen Polymerstrukturen VIII und IX haben die tiefgestellten Indizes  $r$  und  $s$  jeweils unabhängig einen Wert von 0 oder mehr. Die tiefgestellten Indizes  $r$  und  $s$  haben jeweils unabhängig einen Wert von typischerweise weniger als 100, bevorzugt weniger als 50 und bevorzugter weniger als 10 für jede der allgemeinen Polymerstrukturen VIII und IX. Die Werte von  $r$  und  $s$  können jeweils in dem Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte, einschließlich der genannten Werte, liegen.

**[0037]** Das hydroxyfunktionelle Polymer hat typischerweise ein Hydroxyläquivalentgewicht von wenigstens 116 g/Äquivalent, bevorzugt wenigstens 200 g/Äquivalent. Das Hydroxyläquivalentgewicht des Polymers beträgt ebenfalls bevorzugt weniger als 10000 g/Äquivalent, bevorzugt weniger als 5000 g/Äquivalent und bevorzugter weniger als 1000 g/Äquivalent. Das Hydroxyläquivalentgewicht des hydroxyfunktionellen Polymers kann in dem Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte, einschließlich der genannten Werte, liegen. Wie hierin verwendet, werden die hydroxyfunktionellen Äquivalentgewichte gemäß ASTM E 222-94 bestimmt.

**[0038]** Wie vorstehend genannt, wird das in den wärmehärtenden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendete hydroxyfunktionelle Polymer durch Atomübertragungs-Radikalpolymerisation hergestellt. Das ATRP-Verfahren ist als eine "Lebendpolymerisation" beschrieben, d.h. eine Kettenwachstum-Polymerisation, die im Wesentlichen ohne Kettenübertragung und im Wesentlichen ohne Kettenabbruch abläuft. Das Molekulargewicht eines durch ATRP hergestellten Polymers kann durch die Stöchiometrie der Reaktanten, d.h. die Anfangskonzentration von Monomer(en) und Initiator(en), geregelt werden. Zusätzlich ergibt ATRP auch Polymere mit Charakteristiken einschließlich z.B. engen Molekulargewichtsverteilungen, z.B. PDI-Werte von weniger als 2,5, und eine gut definierte Polymerkettenstruktur, z.B. Blockcopolymere und alternierende Copolymere.

**[0039]** Das ATRP-Verfahren kann allgemein beschrieben werden als umfassend das Polymerisieren eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbarer Monomere in Gegenwart eines Initiationssystems, das Bilden eines Polymers und das Isolieren des gebildeten Polymers. Das Initiationssystem umfasst einen Initiator mit wenigstens einem radikalisch übertragbaren Atom oder einer radikalisch übertragbaren Gruppe, eine Übergangsmetallverbindung, d.h. ein Katalysator, der an einem reversiblen Redoxzyklus mit dem Initiator teilnimmt, und einen Ligand, der mit der Übergangsmetallverbindung koordiniert. Das ATRP-Verfahren ist in weiteren Einzelheiten in der internationalen Patentveröffentlichung WO 97/118247 und in den US-Patentschriften 5,763,548 und 5,789,487 beschrieben.

**[0040]** Bei der Herstellung von hydroxyfunktionellen Polymeren der vorliegenden Erfindung kann der Initiator ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten aliphatischen Verbindungen, cycloaliphatischen Verbindungen, aromatischen Verbindungen, polycyclischen aromatischen Verbindungen, heterocyclischen Verbindungen, Sulfonylverbindungen, Sulfonylverbindungen, Estern von Carbonsäuren, polymeren Verbindungen und Mischungen davon, die jeweils wenigstens eine radikalisch übertragbare Gruppe haben, die typischerweise eine Halogengruppe ist. Der Initiator kann auch mit funktionellen Gruppen, z.B. Hydroxylgruppen, substituiert sein. Zusätzliche verwendbare Initiatoren und die verschiedenen radikalisch übertragbaren Gruppen, die mit ihnen assoziiert sein können, sind auf den Seiten 42 bis 45 der internationalen Patentveröffentlichung WO 97/118247 beschrieben.

**[0041]** Polymere Verbindungen (einschließlich oligomere Verbindungen) mit radikalisch übertragbaren Gruppen können als Initiatoren verwendet werden und werden hierin als "Makroinitiatoren" bezeichnet. Beispiele von Makroinitiatoren umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Polystyrol, hergestellt durch kationische Polymerisation und mit einem endständigen Halogenid, z.B. Chlorid, und ein Polymer von 2-(2-Brompropionoxy)ethylacrylat und einem oder mehreren Alkyl(meth)acrylaten, z.B. Butylacrylat, hergestellt durch herkömmliche Nichtlebend-Radikalpolymerisation. Makroinitiatoren können in dem ATRP-Verfahren zum Herstellen von Pfropfpolymeren, wie gepfropfte Blockcopolymere und Kammcopolymere, verwendet werden. Eine weitere Diskussion von Makroinitiatoren findet sich in der US-Patentschrift Nr. 5,789,487.

**[0042]** Bevorzugt kann der Initiator ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Halogenmethan, Methylendihalogenid, Haloform, Kohlenstofftetrahalogenid, Methansulfonylhalogenid, p-Toluolsulfonylhalogenid,

Methansulfenylhalogenid, p-Toluolsulfenylhalogenid, 1-Phenylethylhalogenid, 2-Halogenpropionitril, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester von 2-Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäure, p-Halogenmethylstyrol, Monohexakis(α-halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)benzol, Diethyl-2-halogen-2-methylmalonat, Benzylhalogenid, Ethyl-2-bromisobutyrat und Mischungen davon. Ein besonders bevorzugter Initiator ist Diethyl-2-brom-2-methylmalonat.

**[0043]** Katalysatoren, die bei der Herstellung hydroxylfunktioneller Polymerer der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen jede Übergangsmetallverbindung, die in einem Redoxzyklus mit dem Initiator und der wachsenden Polymerkette teilnehmen kann. Es ist bevorzugt, dass die Übergangsmetallverbindung keine direkten Kohlenstoff-Metall-Bindungen mit der Polymerkette bildet. Übergangsmetallkatalysatoren, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, können durch die folgende allgemeine Formel X wiedergegeben werden



worin TM das Übergangsmetall ist, n die formale Ladung auf dem Übergangsmetall mit einem Wert von 0 bis 7 ist, und Q ein Gegenion oder eine kovalent gebundene Komponente ist. Beispiele des Übergangsmetalls (TM) umfassen Cu, Au, Ag, Hg, Pd, Pt, Co, Mn, Ru, Mo, Nb, Fe und Zn. Beispiele von Q umfassen Halogen, Hydroxy, Sauerstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Cyan, Cyanato, Thiocyanato und Azido. Ein bevorzugtes Übergangsmetall ist Cu(I), und Q ist bevorzugt Halogen, z.B. Chlorid. Demgemäß sind eine bevorzugte Klasse von Übergangsmetallkatalysatoren die Kupferhalogenide, z.B. Cu(I)Cl. Es ist auch bevorzugt, dass der Übergangsmetallkatalysator eine kleine Menge, z.B. 1 mol%, eines Redoxkonjugats enthält, z.B. Cu(II)Cl<sub>2</sub>, wenn Cu(I)Cl verwendet wird. Zusätzliche Katalysatoren, die bei der Herstellung der hydroxylfunktionellen Polymere der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, sind auf den Seiten 45 und 46 der internationalen Patentveröffentlichung WO 97/18247 beschrieben. Redoxkonjugate sind auf den Seiten 27 bis 33 der internationalen Patentveröffentlichung WO 97/18247 beschrieben.

**[0044]** Liganden, die bei der Herstellung hydroxylfunktioneller Polymerer der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen Verbindungen mit einem oder mehreren Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- und/oder Schwefelatomen, die an die Übergangsmetallkatalysatorverbindung koordinieren können, z.B. durch sigma- und/oder pi-Bindungen. Klassen von verwendbaren Liganden umfassen unsubstituierte und substituierte Pyridine und Bipyridine, Porphyrine, Kryptanden, Kronenether, z.B. 18-Krone-6, Polyamine, z.B. Ethylendiamin, Glycole, z.B. Alkylenglycole, wie Ethylenglycol, Kohlenstoffmonoxid und koordinierende Monomere, z.B. Styrol, Acrylnitril und Hydroxyalkyl(meth)acrylate. Eine bevorzugte Klasse von Liganden sind die substituierten Bipyridine, z.B. 4,4'-Dialkylbipyridyle. Zusätzliche Liganden, die bei der Herstellung epoxyfunktioneller Polymerer der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind auf den Seiten 46 bis 53 der internationalen Patentveröffentlichung WO 97/18247 beschrieben.

**[0045]** Bei der Herstellung der hydroxylfunktionellen Polymere der vorliegenden Erfindung sind die Mengen und relativen Verhältnisse von Initiator, Übergangsmetallverbindung und Ligand solche, für welche ATRP am wirksamsten durchgeführt wird. Die Menge des verwendeten Initiators kann in weitem Umfang variieren und ist typischerweise in dem Reaktionsmedium in einer Konzentration von 10<sup>-4</sup> mol/Liter (M) bis 3 M, z.B. von 10<sup>-3</sup> M bis 10<sup>-1</sup> M, vorhanden. Da das Molekulargewicht des hydroxylfunktionellen Polymers direkt mit den relativen Konzentrationen von Initiator und Monomer(en) in Beziehung gebracht werden kann, ist das molare Verhältnis von Initiator zu Monomer ein wichtiger Faktor bei der Polymerherstellung. Das molare Verhältnis von Initiator zu Monomer liegt typischerweise in dem Bereich von 10<sup>-4</sup> : 1 bis 0,5 : 1, z.B. von 10<sup>-3</sup> : 1 bis 5 × 10<sup>-3</sup> : 1.

**[0046]** Bei der Herstellung der hydroxylfunktionellen Polymere der vorliegenden Erfindung liegt das molare Verhältnis von Übergangsmetallverbindung zu Initiator typischerweise in dem Bereich von 10<sup>-4</sup> : 1 bis 10 : 1, z.B. vom 0,1 : 1 bis 5 : 1. Das molare Verhältnis von Ligand zu Übergangsmetallverbindung liegt typischerweise in dem Bereich von 0,1 : 1 bis 100 : 1, z.B. von 0,2 : 1 bis 10 : 1.

**[0047]** Hydroxylfunktionelle Polymere, die in den wärmehärtenden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, können in Abwesenheit eines Lösemittels, d.h. mittels eines Massepolymerisationsverfahrens, hergestellt werden. Gewöhnlich wird das hydroxylfunktionelle Polymer in Anwesenheit eines Lösemittels, typischerweise Wasser und/oder ein organisches Lösemittel, hergestellt. Klassen von verwendbaren organischen Lösemitteln umfassen Ether, cyclische Ether, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Alkane, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkane, aromatische Kohlenwasserstofflösemittel, halogenierte Kohlenwasserstofflösemittel, Amide, Nitrile, Sulfoxide, Sulfone und Mischungen davon. Superkritische Lösemittel, wie CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkane und Fluorkohlenstoffverbindungen, können ebenfalls verwendet werden. Eine bevorzugte Klasse von Lösemitteln sind die aromatischen Verbindungen, besonders bevorzugte Beispiele davon sind Xylol und SOLVESSO 100, eine Mischung von aromati-

schen Lösemitteln, erhältlich von Exxon Chemicals America. Zusätzliche Lösemittel sind in weiteren Einzelheiten auf den Seiten 53 bis 56 der internationalen Patentveröffentlichung WO 97/18247 beschrieben.

**[0048]** Das hydroxylfunktionelle Polymer wird typischerweise bei einer Reaktionstemperatur in dem Bereich von 25°C bis 140°C, bevorzugt von 50°C bis 100°C, und einem Druck in dem Bereich von 1 bis 100 Atmosphären, typischerweise bei Umgebungsdruck, hergestellt. Die Atomübertragungs-Radikalpolymerisation ist typischerweise in weniger als 24 Stunden, z.B. zwischen 1 und 8 Stunden, vollständig abgelaufen.

**[0049]** Vor der Verwendung in den wärmehärtenden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung werden der ATRP-Übergangsmetallkatalysator und sein assoziierter Ligand typischerweise von dem hydroxylfunktionellen Polymer abgetrennt oder entfernt. Dies ist jedoch nicht ein Erfordernis der Erfindung. Die Entfernung des ATRP-Katalysators wird unter Verwendung bekannter Verfahren erreicht, einschließlich z.B. der Zugabe eines Katalysatorbindungsmittels zu einer Mischung des Polymers, des Lösemittels und des Katalysators, gefolgt von Filtrieren. Beispiele von geeigneten Katalysatorbindungsmitteln umfassen z.B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Ton oder eine Kombination davon. Eine Mischung des Polymers, des Lösemittels und des ATRP-Katalysators kann durch ein Bett des Katalysatorbindungsmittels geführt werden. Alternativ kann der ATRP-Katalysator in situ oxidiert und in dem hydroxylfunktionellen Polymer zurückgehalten werden.

**[0050]** Das hydroxylfunktionelle Polymer kann ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus linearen Polymeren, verzweigten Polymeren, hyperverzweigten Polymeren, Sternpolymeren, Pfropfpolymeren und Mischungen davon. Die Form oder die grobe Struktur des Polymers kann durch die Auswahl von Initiator und Monomeren, die bei seiner Herstellung verwendet werden, geregelt werden. Lineare hydroxylfunktionelle Polymere können unter Verwendung von Initiatoren mit einer oder zwei radikalisch übertragbaren Gruppen, z.B. Diethyl-2-halogen-2-methylmalonat und  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorxylo, hergestellt werden. Verzweigte hydroxylfunktionelle Polymere können unter Verwendung von verzweigenden Monomeren, d.h. Monomere, die radikalisch übertragbare Gruppen oder mehr als eine ethylenisch ungesättigte radikalisch polymerisierbare Gruppe enthalten, z.B. 2-(2-Brompropionyloxy)ethylacrylat, p-Chlormethylstyrol und Diethylenglycolbis(methacrylat), hergestellt werden. Hyperverzweigte hydroxylfunktionelle Polymere können durch Erhöhen der Menge von verwendetem verzweigenden Monomer hergestellt werden.

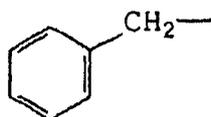
**[0051]** Hydroxylfunktionelle Sternpolymere können unter Verwendung von Initiatoren mit drei oder mehr radikalisch übertragbaren Gruppen, z.B. Hexakis(brommethyl)benzol, hergestellt werden. Wie dem Durchschnittsmann bekannt ist, können Sternpolymere durch Kern-Arm- oder Arm-Kern-Verfahren hergestellt werden. In dem Kern-Arm-Verfahren wird das Sternpolymer durch Polymerisieren von Monomeren in Anwesenheit eines polyfunktionellen Initiators, z.B. Hexakis(brommethyl)benzol, hergestellt. In dem Kern-Arm-Verfahren wachsen Polymerketten oder Arme von ähnlicher Zusammensetzung und Struktur aus dem Initiator Kern.

**[0052]** In dem Arm-Kern-Verfahren werden die Arme getrennt von dem Kern hergestellt und können optional verschiedene Zusammensetzungen, verschiedene Struktur, verschiedenes Molekulargewicht und verschiedene PDI-Werte haben. Die Arme können verschiedene Hydroxyläquivalentgewichte haben, und einige können ohne eine Hydroxylfunktionalität hergestellt werden. Nach der Herstellung der Arme werden sie an den Kern gebunden.

**[0053]** Hydroxylfunktionelle Polymere in Form von Pfropfpolymeren können unter Verwendung eines Makroinitiators, wie vorstehend hierin beschrieben, hergestellt werden. Pfropfpolymere, verzweigte Polymere, hyperverzweigte Polymere und Sternpolymere sind in weiteren Einzelheiten auf den Seiten 79 bis 91 der internationalen Patentveröffentlichung WO 97/18247 beschrieben.

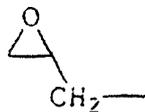
**[0054]** Der Polydispersitätsindex (PDI) der in der vorliegenden Erfindung verwendbaren hydroxylfunktionellen Polymere beträgt typisch weniger als 2,5, typischer weniger als 2,0 und bevorzugt weniger als 1,8, z.B. 1,5. Wie hierin und in den Patentansprüchen verwendet, wird der "Polydispersitätsindex" aus der folgenden Gleichung bestimmt:  $(\text{Molekulargewicht-Gewichtsmittel}(M_w) / \text{Molekulargewicht-Zahlenmittel}(M_n))$ . Ein monodisperses Polymer hat einen PDI von 1,0.

**[0055]** Das Symbol  $\phi$ , wie in den Strukturen VIII und IX gezeigt, ist ein Rest oder ist abgeleitet von einem Rest des Initiators, der keine radikalisch übertragbare Gruppe hat, es ist am häufigsten eine Sulfonylgruppe oder ein Malonat. Wenn z.B. das hydroxylfunktionelle Polymer durch Benzylbromid initiiert wird, ist  $\phi$ , oder spezieller  $\phi$ -, ein Rest der Struktur



(XI)

$\phi$  kann auch von dem Rest des Initiators abgeleitet sein. Wenn z.B. das Polymer unter Verwendung von Epichlorhydrin initiiert wird, ist  $\phi$ , oder spezieller  $\phi$ -, der 2,3-Epoxypropylrest



**[0056]** Der 2,3-Epoxypropylrest kann dann z.B. in einen 2,3-Dihydroxypropylrest umgewandelt werden. Derivatisierungen oder Umwandlungen des Initiatorrestes werden bevorzugt bei einem Punkt in dem ATRP-Verfahren durchgeführt, wenn ein Verlust von Hydroxylfunktionalität entlang dem Polymergrundgerüst minimal ist, z.B. vor dem Einverleiben eines Blockes von Resten mit Hydroxylfunktionalität.

**[0057]** In den allgemeinen Formeln VIII und IX ist der tiefgestellte Index  $z$  gleich der Anzahl von hydroxylfunktionellen Polymerketten, die an  $\phi$  gebunden sind. Der tiefgestellte Index  $z$  ist wenigstens 1 und kann einen breiten Bereich von Werten haben. In dem Fall von Kamm- oder Pfropfpolymeren, worin  $\phi$  ein Makroinitiator mit einigen seitenständigen radikalisch übertragbaren Gruppen ist, kann  $z$  einen Wert über 10, z.B. 50, 100 oder 1000, haben. Typischerweise ist  $z$  kleiner als 10, bevorzugt kleiner als 6 und bevorzugter kleiner als 5. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist  $z$  1 oder 2.

**[0058]** Das Symbol T der allgemeinen Formeln VIII und IX ist eine radikalisch übertragbare Gruppe des Initiators oder ist abgeleitet von der radikalisch übertragbaren Gruppe des Initiators. Wenn das hydroxylfunktionelle Polymer z.B. in Anwesenheit von Diethyl-2-brom-2-methylmalonat hergestellt wird, kann T die radikalisch übertragbare Bromgruppe sein.

**[0059]** Die radikalisch übertragbare Gruppe kann optional (a) entfernt oder (b) chemisch in eine andere Gruppe umgewandelt werden. In beiden Fällen (a) oder (b) wird das Symbol T hierin als von der radikalisch übertragbaren Gruppe des Initiators abgeleitet betrachtet. Die radikalisch übertragbare Gruppe kann durch Substitution mit einer nukleophilen Verbindung, d.h. ein Alkalimetallalkoxyolat, entfernt werden. In der vorliegenden Erfindung ist es erwünscht, dass das Verfahren, durch welches die radikalisch übertragbare Gruppe entweder entfernt oder chemisch umgewandelt wird, ebenfalls relativ mild im Hinblick auf die Hydroxylfunktionalität des Polymers ist.

**[0060]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die radikalisch übertragbare Gruppe ein Halogen und wird mittels einer milden Dehalogenierungsreaktion entfernt, welche die Hydroxylfunktionalität des Polymers nicht verringert. Die Reaktion wird typischerweise als Nachreaktion, nachdem das Polymer gebildet worden ist, und in Anwesenheit wenigstens eines ATRP-Katalysators durchgeführt. Bevorzugt wird die Dehalogenierungsnachreaktion in Anwesenheit von sowohl einem ATRP-Katalysator als auch seinem assoziierten Ligand durchgeführt.

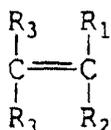
**[0061]** Die milde Dehalogenierungsreaktion wird durch Kontaktieren des hydroxylfunktionellen Polymers mit endständigem Halogen der vorliegenden Erfindung mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die nicht leicht radikalisch polymerisierbar sind, unter wenigstens einem Teil des Spektrums von Bedingungen durchgeführt, unter welchen Atomübertragungs-Radikalpolymerisationen durchgeführt werden, hierin nachstehend als "begrenzt radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen" (LRPEU-Verbindung) bezeichnet. Wie hierin verwendet, umfasst der Ausdruck "mit endständigem Halogen" und ähnliche Ausdrücke auch seitenständige Halogene, wie sie z.B. in verzweigten Polymeren, Kamm- und Sternpolymeren vorhanden sein würden.

**[0062]** Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird auf der Grundlage der zugänglichen Anhaltspunkte angenommen, dass die Reaktion zwischen dem hydroxylfunktionellen Polymer mit endständigem Halogen und einer oder mehreren LRPEU-Verbindungen zu (1) der Entfernung der endständigen Halogengruppe und (2) der Addition von wenigstens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung führt, wo die terminale Kohlenstoff-Halogen-Bindung aufgebrochen ist. Die Dehalogenierungsreaktion wird typischerweise bei einer Temperatur in dem Bereich von 0°C bis 200°C, z.B. von 0°C bis 160°C, einem Druck in dem Bereich von 0,1 bis 100 Atmosphären, z.B. von 0,1 bis 50 Atmosphären, durchgeführt. Die Reaktion wird ebenfalls typischerweise

in weniger als 24 Stunden, z.B. zwischen 1 und 8 Stunden, durchgeführt. Obwohl die LRPEU-Verbindung in weniger als einer stöchiometrischen Menge zugesetzt werden kann, wird sie bevorzugt in wenigstens einer stöchiometrischen Menge relativ zu den Molzahlen des endständigen Halogens zugesetzt, das in dem hydroxylfunktionellen Polymer vorhanden ist. Wenn die LRPEU-Verbindung in einer überstöchiometrischen Menge zugesetzt wird, ist sie typischerweise in einer Menge von nicht mehr als 5 mol%, z.B. 1 bis 3 mol%, im Überschuss über die Gesamt molzahl von endständigem Halogen vorhanden.

**[0063]** Beschränkt radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die für die Dehalogenierung des hydroxylfunktionellen Polymers der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung unter milden Bedingungen verwendbar sind, umfassen solche, die durch die folgende allgemeine Formel XII wiedergegeben werden.

XII

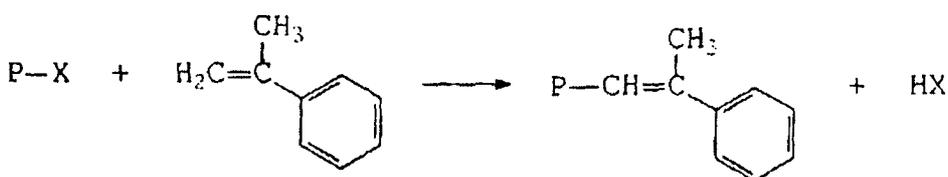


**[0064]** In der allgemeinen Formel XII können  $R_1$  und  $R_2$  gleiche oder verschiedene organische Gruppen sein, wie Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen, Alkoxygruppen, Estergruppen, Alkylschwefelgruppen, Acyloxygruppen und Stickstoff enthaltende Alkylgruppen, worin wenigstens eine der  $R_1$ - und  $R_2$ -Gruppen eine organische Gruppe ist, während die andere eine organische Gruppe oder Wasserstoff sein kann. Wenn z.B. ein Glied von  $R_1$  oder  $R_2$  eine Alkylgruppe ist, kann die andere eine Alkyl-, Aryl-, Acyloxy-, Alkoxy-, Aren-, Schwefel enthaltende Alkylgruppe oder Stickstoff enthaltende Alkyl- und/oder Stickstoff enthaltende, Arylgruppe sein. Die  $R_3$ -Gruppen können die gleichen oder verschiedenen Gruppen sein, ausgewählt aus Wasserstoff oder niederem Alkyl, derart ausgewählt, dass die Reaktion zwischen dem terminalen Halogen des hydroxylfunktionellen Polymers und der LRPEU-Verbindung nicht verhindert wird. Eine  $R_3$ -Gruppe kann auch an die  $R_1$ - und/oder die  $R_2$ -Gruppen zum Bilden einer cyclischen Verbindung gebunden sein.

**[0065]** Es ist bevorzugt, dass die LRPEU-Verbindung frei von Halogengruppen ist. Beispiele von geeigneten LRPEU-Verbindungen umfassen 1,1-Dimethylethylen, 1,1-Diphenylethylen, Isopropenylacetat,  $\alpha$ -Methylstyrol, 1,1-Dialkoxyolefin und Mischungen davon. Zusätzliche Beispiele umfassen Dimethylitaconat und Diisobuten (2,4,4-Trimethyl-1-penten).

**[0066]** Zur Erläuterung wird die Reaktion zwischen dem hydroxylfunktionellen Polymer mit endständigem Halogen und der LRPEU-Verbindung, z.B.  $\alpha$ -Methylstyrol, in dem folgenden allgemeinen Schema 1 zusammengefasst.

Allgemeines Schema 1



**[0067]** In dem allgemeinen Schema 1 bedeutet P-X das hydroxylfunktionelle Polymer mit endständigem Halogen.

**[0068]** Wie vorstehend angegeben, kann das hydroxylfunktionelle Polymer jede Struktur aus einer Anzahl von Polymerstrukturen haben, ausgewählt aus linearen Polymeren, verzweigten Polymeren, hyperverzweigten Polymeren, Sternpolymeren, Gradientpolymeren und Pfropfpolymeren. Mischungen aus einem Typ oder mehreren verschiedenen Typen dieser Polymere können in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

**[0069]** Das hydroxylfunktionelle Polymer kann in der wärmehärtenden Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung als Harzbindemittel oder als Zusatz in Kombination mit einem getrennten Harzbindemittel verwendet werden, das durch Atomübertragungs-Radikalpolymerisation oder herkömmliche Polymerisationsverfahren hergestellt sein kann. Wenn es als Zusatz verwendet wird, kann das hydroxylfunktionelle Polymer, wie hierin

beschrieben, eine niedrige Funktionalität (es kann monofunktionell sein) und ein entsprechend hohes Äquivalentgewicht haben. Für andere Anwendungen, wie Verwendung als reaktives Verdünnungsmittel, kann der Zusatz alternativ hoch funktionell mit einem entsprechend niedrigen Äquivalentgewicht sein.

**[0070]** Das hydroxyfunktionelle Polymer ist typischerweise in der wärmehärtenden Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung in einer Menge von wenigstens 0,5 Gew.-% (wenn es als Zusatz verwendet wird), bevorzugt von wenigstens 10 Gew.-% (wenn es als Harzbindemittel verwendet wird) und bevorzugter von wenigstens 25 Gew.-%, vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht von Harzfeststoffen der wärmehärtenden Zusammensetzung. Die wärmehärtende Zusammensetzung enthält auch typischerweise hydroxyfunktionelles Polymer, das in einer Menge von weniger als 99,5 Gew.-%, bevorzugt von weniger als 90 Gew.-% und bevorzugter von weniger als 75 Gew.-%, vorhanden ist, bezogen auf das Gesamtgewicht von Harzfeststoffen der wärmehärtenden Zusammensetzung. Das hydroxyfunktionelle Polymer kann in der wärmehärtenden Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung in einer Menge in dem Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte, einschließlich der genannten Werte, vorhanden sein.

**[0071]** Die wärmehärtende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst ferner ein Vernetzungsmittel mit wenigstens zwei funktionellen Gruppen, die mit Hydroxylgruppen reaktiv sind. Beispiele von geeigneten Vernetzungsmitteln umfassen Aminoplaste, die Methylol- und/oder Methylolethergruppen und Polyisocyanate enthalten.

**[0072]** Aminoplaste werden bei der Reaktion von Formaldehyd mit einem Amin oder Amid erhalten. Die üblichsten Amine oder Amide sind Melamin, Harnstoff oder Benzoguanamin und sind bevorzugt. Es können jedoch Kondensate mit anderen Aminen oder Amidien verwendet werden, z.B. Aldehydkondensate von Glycoluril, die ein hoch schmelzendes kristallines Produkt ergeben, das in Pulverbeschichtungen verwendbar ist. Obwohl der am häufigsten verwendete Aldehyd Formaldehyd ist, können andere Aldehyde, wie Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Benzaldehyd verwendet werden.

**[0073]** Der Aminoplast enthält Methylolgruppen, und bevorzugt ist wenigstens ein Teil dieser Gruppen mit einem Alkohol zum Modifizieren des Härungsverhaltens verethert. Zu diesem Zweck kann jeder einwertige Alkohol, einschließlich Methanol, Ethanol, Butanol, Isobutanol und Hexanol, verwendet werden.

**[0074]** Vorzugsweise sind die Aminoplaste, die verwendet werden, Melamin-, Harnstoff- oder Benzoguanamin-Formaldehyd-Kondensate, die mit einem 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkohol verethert sind.

**[0075]** Andere geeignete Vernetzungsmittel umfassen Polyisocyanate. Das Polyisocyanat-Vernetzungsmittel kann ein vollständig verkapptes Polyisocyanat mit im Wesentlichen keinen freien Isocyanatgruppen sein, oder es kann freie Isocyanatfunktionalität enthalten. Freie Isocyanatgruppen erlauben die Härtung der Zusammensetzung bei Temperaturen so niedrig wie Umgebungstemperatur. Wenn das Vernetzungsmittel freie Isocyanatgruppen enthält, ist die filmbildende Zusammensetzung bevorzugt eine Zweipackungszusammensetzung (eine Packung umfasst das Vernetzungsmittel, und die andere umfasst das hydroxyfunktionelle Polymer), um Lagerstabilität aufrechtzuerhalten.

**[0076]** Das Polyisocyanat kann ein aliphatisches oder ein aromatisches Polyisocyanat oder eine Mischung der beiden sein. Diisocyanate sind bevorzugt, obwohl höhere Polyisocyanate anstelle von oder in Kombination mit Diisocyanaten verwendet werden können.

**[0077]** Beispiele von geeigneten aliphatischen Diisocyanaten sind geradkettige aliphatische Diisocyanate, wie 1,4-Tetramethylendiisocyanat und 1,6-Hexamethylendiisocyanat. Es können auch cycloaliphatische Diisocyanate verwendet werden. Beispiele umfassen Isophorondiisocyanat und 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat). Beispiele von geeigneten aromatischen Diisocyanaten sind p-Phenylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und 2,4- oder 2,6-Toluoldiisocyanat. Beispiele von geeigneten höheren Polyisocyanaten sind Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, 1,2,4-Benzoltriisocyanat und Polymethylenpolyphenylisocyanat. Biurete und Isocyanurate von Diisocyanaten, einschließlich Mischungen davon, wie das Isocyanurat von Hexamethylendiisocyanat, das Biuret von Hexamethylendiisocyanat und das Isocyanurat von Isophorondiisocyanat sind ebenfalls geeignet.

**[0078]** Isocyanatpräpolymere, z.B. Reaktionsprodukte von Polyisocyanaten mit Polyolen, wie Neopentylglycol und Trimethylolpropan, oder mit polymeren Polyolen, wie Polycaprolactondiole und -triole (NCO/OH-Äquivalentverhältnis größer als 1) können ebenfalls verwendet werden.

**[0079]** Es kann jeder geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkohol oder jede geeignete phenolische Verbindung als Verkappungsmittel für das verkappte Polyisocyanat-Vernetzungsmittel in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, einschließlich z.B. niedere aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol und n-Butanol, cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclohexanol, aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol, und phenolische Verbindungen, wie Phenol selbst und substituierte Phenole, worin die Substituenten Beschichtungsvorgänge nicht beeinträchtigen, wie Kresol und Nitrophenol. Glycolether können ebenfalls als Verkappungsmittel verwendet werden. Geeignete Glycolether umfassen Ethylenglycolbutylether, Diethylenglycolbutylether, Ethylenglycolmethylether und Propylenglycolmethylether.

**[0080]** Andere geeignete Verkappungsmittel umfassen Oxime, wie Methylethylketoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim, Lactame wie  $\epsilon$ -Caprolactam, und Amine, wie Dibutylamin.

**[0081]** Das Vernetzungsmittel ist typischerweise in den wärmehärtenden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in einer Menge von wenigstens 10 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Harzfeststoffgewicht der Zusammensetzung, vorhanden. Das Vernetzungsmittel ist ebenfalls typischerweise in der Zusammensetzung in einer Menge von weniger als 90 Gew.-%, bevorzugt von weniger als 75 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Feststoffgewicht der Zusammensetzung, vorhanden. Die Menge des in der wärmehärtenden Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung vorhandenen Vernetzungsmittels kann in dem Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte, einschließlich der genannten Werte, liegen.

**[0082]** Das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen in dem Polymer zu reaktiven funktionellen Gruppen in dem Vernetzungsmittel liegt typischerweise in dem Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5, bevorzugt von 1 : 0,8 bis 1 : 1,2.

**[0083]** Gewöhnlich enthält die wärmehärtende Zusammensetzung bevorzugt auch Katalysatoren zum Beschleunigen der Härtung des Vernetzungsmittels mit reaktiven Gruppen an dem Polymer bzw. den Polymeren. Geeignete Katalysatoren für Aminoplasthärtung umfassen Säuren, wie Säurephosphate und Sulfonsäure oder eine substituierte Sulfonsäure. Beispiele umfassen Dodecylbenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Phenylsäurephosphat und Ethylhexylsäurephosphat. Geeignete Katalysatoren für Isocyanathärtung umfassen Organozinnverbindungen, wie Dibutylzinnoxid, Dioctylzinnoxid und Dibutylzinn-dilaurat. Der Katalysator ist gewöhnlich in einer Menge von 0,05 bis 5,0 Gew.%, bevorzugt von 0,25 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Harzfeststoffen in der wärmehärtenden Zusammensetzung, vorhanden.

**[0084]** Die wärmehärtende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt als filmbildende Zusammensetzung (Beschichtungszusammensetzung) verwendet und kann Zusatzbestandteile enthalten, die herkömmlicherweise in solchen Zusammensetzungen verwendet werden. Optionale Bestandteile, wie z.B. Weichmacher, oberflächenaktive Stoffe, thixotrope Mittel, Antigasbildungsmittel, organische Co-Lösemittel, Fließregler, Antioxidanzien oder UV-Lichtabsorber und ähnliche Zusätze, die in der Technik üblich sind, können in der Zusammensetzung enthalten sein. Diese Bestandteile sind typischerweise in einer Menge bis zu etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Harzfeststoffen, vorhanden.

**[0085]** Die wärmehärtende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist typischerweise eine Flüssigkeit und kann wassergetragen sein, ist aber gewöhnlich lösemittelgetragen. Geeignete Lösemittelträger umfassen die verschiedenen Ester, Ether und aromatischen Lösemittel, einschließlich Mischungen davon, die in der Technik der Beschichtungsformulierung bekannt sind. Die Zusammensetzung hat typischerweise einen Gesamtfeststoffgehalt von etwa 40 bis etwa 80 Gew.-%.

**[0086]** Die wärmehärtende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann Farbpigmente enthalten, die herkömmlicherweise in Oberflächenbeschichtungen verwendet werden und kann als Monoschicht, d.h. eine pigmentierte Beschichtung, verwendet werden. Geeignete Farbpigmente umfassen z.B. anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Eisenoxide, Chromoxid, Bleichromat und Ruß, und organische Pigmente, wie Phthalocyaninblau und Phthalocyaningrün. Mischungen der vorstehend genannten Pigmente können ebenfalls verwendet werden. Geeignete metallische Pigmente umfassen insbesondere Aluminiumflocken, Kupferbronzeflocken und mit Metalloxid beschichteten Glimmer, Nickelflocken, Zinnflocken und Mischungen davon.

**[0087]** Im Allgemeinen wird das Pigment in die Beschichtungszusammensetzung in Mengen bis zu etwa 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Beschichtungsfeststoffen, eingearbeitet. Das metallische Pigment wird in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Beschichtungsfeststoffen, verwendet.

**[0088]** Wie vorstehend genannt, können die wärmehärtenden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in einem Verfahren der Beschichtung eines Substrats verwendet werden, umfassend das Aufbringen einer wärmehärtenden Zusammensetzung auf das Substrat, das Koaleszieren der wärmehärtenden Zusammensetzung auf dem Substrat in Form eines im Wesentlichen kontinuierlichen Films und das Härten der wärmehärtenden Zusammensetzung.

**[0089]** Die Zusammensetzungen können auf verschiedene Substrate aufgebracht werden, auf welchen sie haften, einschließlich Holz, Metalle, Glas und Kunststoff. Die Zusammensetzungen können durch herkömmliche Verfahren einschließlich Bürsten, Tauchen, Fließbeschichten und Sprühen, aufgebracht werden, aber am häufigsten werden sie durch Sprühen aufgebracht. Die gewöhnlichen Sprühtechniken und die Ausrüstung für das Luftsprühen und das elektrostatische Sprühen und entweder Handverfahren oder automatische Verfahren können verwendet werden.

**[0090]** Nach dem Aufbringen der Zusammensetzung auf das Substrat wird die Zusammensetzung zum Bilden eines im Wesentlichen kontinuierlichen Films auf dem Substrat koaleszieren gelassen. Typischerweise beträgt die Filmdicke 0,01 bis 5 mil (0,254 bis 127 Mikron), bevorzugt 0,1 bis 2 mil (2,54 bis 50,8 Mikron). Der Film wird auf der Oberfläche des Substrats durch Austreiben von Lösemittel, d.h. organisches Lösemittel und/oder Wasser, aus dem Film durch Erwärmen oder durch Trocknen an der Luft gebildet. Bevorzugt wird das Erwärmen nur für eine kurze Zeit durchgeführt, die ausreichend ist, dass nachfolgend aufgebraachte Beschichtungen auf den Film, ohne die Zusammensetzung aufzulösen, aufgebracht werden können. Geeignete Trocknungsbedingungen hängen von der jeweiligen Zusammensetzung ab, aber im Allgemeinen ist eine Trocknungszeit von 1 bis 5 Minuten bei einer Temperatur von 68 bis 250°F (20 bis 121 °C) passend. Zum Entwickeln des optimalen Aussehens kann mehr als eine Schicht der Zusammensetzung aufgebracht werden. Zwischen Beschichtungen kann die vorher aufgebraachte Schicht schnellgetrocknet werden, d.h. sie wird 1 bis 20 Minuten Umgebungsbedingungen ausgesetzt.

**[0091]** Die filmbildende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt als klare Deckschicht in einer Mehrkomponenten-Kompositbeschichtungszusammensetzung, wie ein "Farb-plus-Klar"-Beschichtungssystem, verwendet, welches wenigstens eine pigmentierte oder gefärbte Grundschicht und wenigstens eine klare Deckschicht umfasst. In dieser Ausführungsform kann die klare filmbildende Zusammensetzung die wärmehärtende Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthalten.

**[0092]** Die filmbildende Zusammensetzung der Grundschicht in dem Farb-plus-Klar-System kann jede der Zusammensetzungen sein, die in Beschichtungsanwendungen, insbesondere Automobilanwendungen, verwendbar sind. Die filmbildende Beschichtungszusammensetzung der Grundschicht umfasst ein Harzbindemittel und ein Pigment, das als Färbemittel wirkt. Insbesondere verwendbare Harzbindemittel sind Acrylpolymere, Polyester, einschließlich Alkyde, und Polyurethane. Polymere, die unter Verwendung der Atomübertragungs-Radikalpolymerisation hergestellt sind, können ebenfalls als Harzbindemittel in der Grundschicht verwendet werden.

**[0093]** Die Grundschichtzusammensetzungen können lösemittelgetragen oder wassergetragen sein. Wassergetragene Grundschichten in Farb-plus-Klar-Zusammensetzungen sind in der US-Patentschrift Nr. 4,403,003 beschrieben, und die bei der Herstellung dieser Grundschichten verwendeten Harzzusammensetzungen können in der Praxis dieser Erfindung verwendet werden. Es können auch wassergetragene Polyurethane, wie solche, die gemäß der US-Patentschrift Nr. 4,147,679 hergestellt sind, als Harzbindemittel in der Grundschicht verwendet werden. Ferner können wassergetragene Beschichtungen, wie solche, die in der US-Patentschrift 5,071,904 beschrieben sind, als Grundschicht verwendet werden.

**[0094]** Die Grundschicht enthält Pigmente, um ihr Farbe zu verleihen. Geeignete Pigmente umfassen solche, die vorstehend diskutiert wurden. Im Allgemeinen wird das Pigment in die Beschichtungszusammensetzung in Mengen von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von Beschichtungsfeststoffen, eingearbeitet. Metallisches Pigment wird in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von Beschichtungsfeststoffen, verwendet.

**[0095]** Falls erwünscht, kann die Grundbeschichtungszusammensetzung zusätzliche Materialien enthalten, die in der Technik von formulierten Oberflächenbeschichtungen bekannt sind, einschließlich solche, die vorstehend diskutiert wurden. Diese Materialien können bis zu 40 Gew.-% des Gesamtgewichts der Beschichtungszusammensetzung ausmachen.

**[0096]** Die Grundbeschichtungszusammensetzungen können auf verschiedene Substrate, an welchen sie

haften, durch herkömmliche Verfahren aufgebracht werden, werden aber am häufigsten durch Sprühen aufgebracht. Die üblichen Sprühtechniken und die Ausrüstung für das Luftsprühen und das elektrostatische Sprühen und entweder Handverfahren oder automatische Verfahren können verwendet werden.

**[0097]** Während des Aufbringens der Grundschiechtzusammensetzung auf das Substrat wird ein Film der Grundschiecht auf dem Substrat gebildet. Typischerweise beträgt die Dicke der Grundschiecht 0,01 bis 5 mil (0,254 bis 127 Mikron), bevorzugt 0,1 bis 2 mil (2,54 bis 50,8 Mikron).

**[0098]** Nach dem Aufbringen der Grundschiecht auf das Substrat wird ein Film auf der Oberfläche des Substrats durch Austreiben von Lösemittel aus dem Grundschiechtfilm durch Erwärmen oder durch Trocknen an der Luft gebildet, das ausreichend ist, um sicherzustellen, dass die Klarschiecht auf die Grundschiecht aufgebracht werden kann, ohne dass die Grundschiechtzusammensetzung aufgelöst wird, aber nicht ausreichend ist, um die Grundschiecht vollständig zu härten. Zum Entwickeln des optimalen Aussehens können mehr als eine Grundschiecht und mehrere Klarschiechten aufgebracht werden. Gewöhnlich wird zwischen den Beschichtungen die vorher aufgebrauchte Schicht schnellgetrocknet.

**[0099]** Die klare Deckschiechtzusammensetzung kann auf das grundbeschichtete Substrat durch jede herkömmliche Beschichtungstechnik, wie Bürsten, Sprühen, Tauchen oder Fließen, aufgebracht werden, aber Aufbringen durch Sprühen ist aufgrund des überlegenen Glanzes bevorzugt. Es kann jede bekannte Sprühtechnik verwendet werden, wie Druckluftsprühen, elektrostatisches Sprühen und entweder Handverfahren oder automatische Verfahren.

**[0100]** Nach dem Aufbringen der Klarschiechtzusammensetzung auf die Grundschiecht kann das beschichtete Substrat zum Härten der Schichten) erwärmt werden. Bei dem Härtungsvorgang werden Lösemittel ausgetrieben, und die filmbildenden Materialien in der Zusammensetzung werden vernetzt. Der Erwärmungs- oder Härtungsvorgang wird gewöhnlich bei einer Temperatur in dem Bereich von wenigstens Umgebungstemperatur (in dem Fall von freien Polyisocyanat-Vernetzungsmitteln) bis 350°F (Umgebungstemperatur bis 177°C) durchgeführt, aber, falls erforderlich, können niedrigere oder höhere Temperaturen, wie notwendig, verwendet werden, um Vernetzungsmechanismen zu aktivieren.

**[0101]** Die vorliegende Erfindung wird in weiteren Einzelheiten in den folgenden Beispielen beschrieben, die lediglich erläuternd sein sollen, da zahlreiche Modifikationen und Variationen darin für den Fachmann ersichtlich sind. Falls nicht anders angegeben, beziehen sich alle Teile und Prozentangaben auf das Gewicht.

#### Synthesebeispiele A bis C

**[0102]** Die Synthesebeispiele A bis C beschreiben die Herstellung von hydroxylfunktionellen Polymeren, die in den Beschichtungszusammensetzungsbeispielen 1 bis 3 verwendet werden. Das hydroxylfunktionelle Polymer des Beispiel A ist ein Vergleichspolymer, hergestellt durch Nichtlebend-Radikalpolymerisation. Die hydroxylfunktionellen Polymere der Beispiele B und C sind repräsentativ für Polymere, die in den wärmehärtenden Beschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind. Die physikalischen Eigenschaften der Polymere der Beispiele A bis C sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

**[0103]** In den Synthesebeispielen A bis C werden die folgenden Monomerabkürzungen verwendet: Isobutylmethacrylat (IBMA) und Hydroxypropylmethacrylat (HPMA). Jedes der Polymere der Beispiele A bis C wurde aus Monomeren hergestellt, die 60 Gew.-% IBMA-Monomer und 40 Gew.-% HPMA-Monomer, bezogen auf das Gesamtgewicht von Monomeren, umfassen. Die Blockcopolymerstrukturen, die in jedem der Beispiele B und C gezeigt sind, sind repräsentative allgemeine Blockcopolymerformeln.

#### Beispiel A

**[0104]** Ein hydroxylfunktionelles Vergleichspolymer wurde durch Standardpolymerisation, d.h. nicht geregelte Polymerisation oder Nichtlebend-Radikalpolymerisation, aus den in der Tabelle A aufgeführten Bestandteilen hergestellt.

| Bestandteile  | Tabelle A       | Gewichtsteile |
|---------------|-----------------|---------------|
|               | <u>Charge 1</u> |               |
| Xylol         |                 | 500,0         |
| n-Butanol     |                 | 125,0         |
|               | <u>Charge 2</u> |               |
| HPMA-Monomer  |                 | 240,0         |
| IBMA-Monomer  |                 | 360,0         |
| Initiator (a) |                 | 30,0          |
|               | <u>Charge 3</u> |               |
| Xylol         |                 | 8,0           |
| n-Butanol     |                 | 2,0           |
| Initiator (a) |                 | 6,0           |

(a) 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)-Initiator, im Handel erhalten von E.I. duPont de Nemours and Company.

[0105] Die Charge 1 wurde auf Rückflusstemperatur bei Atmosphärendruck unter einer Stickstoffdecke in einem 2 Liter-Rundkolben erwärmt, ausgerüstet mit einem Drehblattrührer, einem Rückflusskühler, einem Thermometer und einem Heizmantel, gekoppelt zusammen in einer Rückkopplungsschleife durch einen Temperaturregler, einem Stickstoffeinlass und zwei Zugabeeinlässen. Unter Rückflussbedingungen wurde die Charge 2 in den Kolben während einer Zeit von 3 Stunden eingeführt. Nach der vollständigen Zugabe der Charge 2 wurde der Kolbeninhalt eine weitere Stunde bei Rückfluss gehalten. Der Kolbeninhalt wurde dann auf 100°C abgekühlt, und die Charge 3 wurde während einer Zeit von 10 Minuten zugesetzt, gefolgt von zweistündigem Halten bei 100°C. Der Kolbeninhalt wurde abgekühlt und in einen geeigneten Behälter überführt.

#### Beispiel B

[0106] Ein hydroxyfunktionelles Triblockcopolymer, das in den wärmehärtenden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendbar ist, wurde durch Atomübertragungs-Radikalpolymerisation aus den in der Tabelle B aufgeführten Bestandteilen hergestellt. Das hydroxyfunktionelle Blockcopolymer dieses Beispiels ist schematisch wie folgt zusammengefasst:

(HPMA, IBMA)-(IBMA)-(HPMA)

| Bestandteile                   | Tabelle B       | Gewichtsteile |
|--------------------------------|-----------------|---------------|
|                                | <u>Charge 1</u> |               |
| Toluol                         |                 | 500,0         |
| Kupfer(II)bromid (b)           |                 | 11,2          |
| Kupferpulver (c)               |                 | 32,0          |
| 2,2'-Bipyridyl                 |                 | 78,0          |
|                                | <u>Charge 2</u> |               |
| Diethyl-2-brom-2-methylmalonat |                 | 125,0         |
|                                | <u>Charge 3</u> |               |
| HPMA-Monomer                   |                 | 146,0         |
| IBMA-Monomer                   |                 | 144,0         |
|                                | <u>Charge 4</u> |               |
| Toluol                         |                 | 500,0         |
| IBMA-Monomer                   |                 | 720,0         |
|                                | <u>Charge 5</u> |               |
| HPMA-Monomer                   |                 | 420,0         |

(b) Das Kupfer(II)bromid lag in Form von Flocken vor und wurde von Aldrich Chemical Company erhalten.

(c) Das Kupferpulver hatte eine mittlere Teilchengröße von 25 Mikron, eine Dichte von 1 g/cm<sup>3</sup> und wurde im

Handel von OMG Americas erhalten.

**[0107]** Die Charge 1 wurde auf 50°C erwärmt und 1 Stunde bei 50°C in einem 2 Liter-Vierhalskolben gehalten, ausgerüstet mit einem motorgetriebenen nicht rostenden Stahlrührblatt, einem wassergekühlten Kühler und einem Heizmantel und Thermometer, verbunden durch eine Temperaturreckkopplungskontrollvorrichtung. Der Kolbeninhalt wurde auf 25°C abgekühlt, und die Charge 2 wurde während einer Zeit von 10 Minuten zugesetzt. Die Charge 3 wurde dann während einer Zeit von 15 Minuten zugesetzt, gefolgt von Erwärmen des Kolbeninhalts auf 70°C und Halten bei 70°C für 2 Stunden. Nach Beendigung des 2-stündigen Haltens wurde der Kolbeninhalt auf 80°C erwärmt, die Charge 4 wurde dann während 15 Minuten zugesetzt, gefolgt von 2-stündigem Halten bei 80°C. Der Kolbeninhalt wurde dann auf eine Temperatur von 70°C abgekühlt, und die Charge 5 wurde während 15 Minuten zugesetzt, gefolgt von 3-stündigem Halten bei 70°C. Nach Beendigung des 3-stündigen Haltens wurden 200 g Xylol und 100 g synthetisches Magnesiumsilicat MAGNESOL, im Handel erhalten von The Dallas Group of America, dem Kolben zugesetzt, gefolgt von 30-minütigem Vermischen bei 70°C. Der Kolbeninhalt wurde filtriert, und das filtrierte Harz wurde auf einen Gesamtfeststoffgehalt von 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, unter vermindertem Druck abgestreift.

#### Beispiel C

**[0108]** Ein hydroxylfunktionelles Triblockcopolymer, das in den wärmehärtenden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendbar ist, wurde durch Atomübertragungs-Radikalpolymerisation aus den in der Tabelle C aufgeführten Bestandteilen hergestellt. Das hydroxylfunktionelle Blockcopolymer dieses Beispiels ist schematisch wie folgt zusammengefasst:

(IBMA)-(HPMA)-(IBMA)

| Bestandteile                   | Tabelle C       | Gewichtsteile |
|--------------------------------|-----------------|---------------|
|                                | <u>Charge 1</u> |               |
| Toluol                         |                 | 500,0         |
| Kupfer(II)bromid (b)           |                 | 11,2          |
| Kupferpulver (c)               |                 | 21,5          |
| 2,2'-Bipyridyl                 |                 | 50,0          |
|                                | <u>Charge 2</u> |               |
| Diethyl-2-brom-2-methylmalonat |                 | 85,0          |
|                                | <u>Charge 3</u> |               |
| IBMA-Monomer                   |                 | 200,0         |
|                                | <u>Charge 4</u> |               |
| HPMA-Monomer                   |                 | 190,0         |
|                                | <u>Charge 5</u> |               |
| IBMA-Monomer                   |                 | 90,0          |

**[0109]** Die Charge 1 wurde auf 70°C erwärmt und 1 Stunde in einem 2 Liter-Vierhalskolben gehalten, ausgerüstet wie in Beispiel B beschrieben. Der Kolbeninhalt wurde auf 25°C abgekühlt, und die Charge 2 wurde während einer Zeit von 10 Minuten zugesetzt, gefolgt von der Zugabe der Charge 3 während 15 Minuten. Nach Beendigung der Zugabe der Charge 3 wurde der Kolbeninhalt auf 80°C erwärmt und 2 Stunden bei 80°C gehalten. Nach Beendigung des 2-stündigen Haltens wurde der Kolbeninhalt auf 70°C abgekühlt, und die Charge 4 wurde während 15 Minuten zugesetzt, gefolgt von 2-stündigem Halten bei 70°C. Der Kolbeninhalt wurde dann auf 80°C erwärmt, und die Charge 5 wurde während 15 Minuten zugesetzt, gefolgt von 2-stündigem Halten bei 80°C. Nach Beendigung des 2-stündigen Haltens wurden 200 g Xylol und 100 g synthetisches Magnesiumsilicat MAGNESOL, im Handel erhalten von The Dallas Group of America, dem Kolben zugesetzt, gefolgt von 30-minütigem Vermischen bei 70°C. Der Kolbeninhalt wurde filtriert, und das filtrierte Harz wurde auf einen Gesamtfeststoffgehalt von 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, unter vermindertem Druck abgestreift.

**Tabelle 1**  
Physikalische Daten der Polymere der Synthesebeispiele A bis C

|                        | Beispiel<br>A | Beispiel<br>B | Beispiel<br>C |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Mn (d)                 | 2341          | 1188          | 1859          |
| Mw                     | 5618          | 1580          | 2510          |
| Mw/Mn                  | 2,40          | 1,33          | 1,35          |
| Feststoff (Gew.-%) (e) | 49            | 70            | 70            |

(d) Molekulargewicht-Zahlenmittel (Mn) und Molekulargewicht-Gewichtsmittel (Mw) wurden durch Gelpermeationschromatografie (GPC) unter Verwendung von Polystyrolstandards bestimmt.

(e) Feststoff in Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht, wurde aus 0,2 g Proben bei 110°C/1 Stunde bestimmt.

Beschichtungszusammensetzungsbeispiele 1 bis 3

**[0110]** Die Beispiele 2 und 3 sind repräsentativ für die wärmehärtenden Beschichtungszusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung, während die Beschichtungszusammensetzung des Beispiels 1 ein Vergleichsbeispiel ist. Die Beschichtungszusammensetzungen wurden aus den in der Tabelle 2 aufgeführten Bestandteilen hergestellt.

**Tabelle 2**  
Beschichtungszusammensetzungen

|                         | Beispiel<br>1 | Beispiel<br>2 | Beispiel<br>3 |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Polymer des Beispiels A | 124,2         | 0,0           | 0,0           |
| Polymer des Beispiels B | 0,0           | 73,6          | 0,0           |
| Polymer des Beispiels C | 0,0           | 0,0           | 105,4         |
| Melamin-Vernetzer (f)   | 35,0          | 35,0          | 35,0          |
| Fließzusatz (g)         | 0,5           | 0,5           | 0,5           |
| DDBSA (h)               | 1,0           | 1,0           | 1,0           |
| UV-Stabilisator (i)     | 3,0           | 3,0           | 3,0           |
| Xylol                   | 5,0           | 5,0           | 5,0           |
| Ethyl-3-ethoxypropionat | 23,3          | 48,8          | 24,4          |

(f) CYMEL 1130 Melamin-Vernetzer, im Handel erhalten von Cytec Industries.

(g) Poly(butylacrylat)-Fließzusatz mit 60 Gew.-% Feststoff in Xylol, bezogen auf das Gesamtgewicht, mit einem Mn = 6700 und einem Mw = 2600.

(h) Dodecylbenzolsulfonsäure.

(i) TINUVIN 328 Ultraviolettlicht-Stabilisator, im Handel erhältlich von Ciba-Geigy Corp., die ihn als 2-[2'-Hydroxy-3',5'-ditertamylphenyl]-2-H-benzotriazol bezeichnet.

[0111] Die Bestandteile der Beschichtungszusammensetzungsbeispiele 1 bis 3 wurden jeweils gründlich in einem geeigneten Behälter vermischt. Physikalische Eigenschaften der flüssigen Beschichtungszusammensetzungen wurden gemessen, und die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefasst. Prüfplatten wurden zuerst mit einer weißen Grundschrift (weiße Grundschrift DCT-6640, im Handel erhältlich von PPG Industries, Inc.) beschichtet, die 5 Minuten bei 93°C getrocknet wurde. Die flüssigen Beschichtungszusammensetzungen der Beispiele 1 bis 3 wurden auf die mit der weißen Grundschrift beschichteten Prüfplatten durch Sprühen aufgebracht und 30 Minuten bei 141 °C gehärtet. Physikalische Eigenschaften der gehärteten Beschichtungen wurden bestimmt, und die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 3**  
Physikalische Eigenschaften der Beschichtungszusammensetzungen 1 bis 3

|                           | Beispiel<br>1 | Beispiel<br>2 | Beispiel<br>3 |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Feststoff, Gew.-% (j)     | 48,4          | 56,3          | 52,0          |
| Viskosität (Sekunden) (k) | 23            | 23            | 23            |

(j) Der Feststoff der Beschichtungszusammensetzungen in Gewichtsprozent wurde 60 Minuten bei 110°C gemessen.

(k) Die Viskosität wurde bestimmt durch Messen der Zeit, die für die flüssige Beschichtungszusammensetzung benötigt wurde, um aus einem gefüllten Ford-Becher Nr. 4, im Handel erhältlich von Gardner Lab., auszulauen.

**Tabelle 4**  
Physikalische Eigenschaften gehärteter Beschichtungen, die aus den Beschichtungszusammensetzungen 1 bis 3 erhalten wurden

|                                                            | Beispiel<br>1 | Beispiel<br>2 | Beispiel<br>3 |
|------------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Gehärtete Filmdicke (Mikron)                               | 48            | 38            | 41            |
| 20°-Glanz (l)                                              | 86            | 88            | 86            |
| Klarheit des Bildes (m)                                    | 82            | 94            | 80            |
| Knoop-Härte (n)                                            | 12,5          | 10,4          | 13,9          |
| beibehaltener prozentualer Glanz nach der Kratzprüfung (o) | 87            | 88            | 89            |
| Bleistifthärte (p)                                         | 2H            | H             | 2H            |
| Bleistifthärte nach Punkttränkung mit Xylol (q)            | 2H            | H             | 2H            |

(l) Die 20°-Glanzwerte wurden unter Verwendung eines BYK Gardner-Trübungs-Glanzmeßgeräts gemäß dem vorgeschlagenen Betriebsverfahren des Herstellers erhalten.

(m) Die Werte der Klarheit des Bildes (DOI-Werte) der gehärteten Beschichtungen wurden unter Verwendung eines DORIGON II DOI-Meßgeräts gemäß dem vorgeschlagenen Betriebsverfahren des Herstellers erhalten. Größere DOI-Werte zeigen glattere Beschichtungen an.

(n) Die Knoop-Härte der gehärteten Beschichtungen wurde gemäß dem Amerikanischen Standard-Prüfverfahren (ASTM) D 1474-92 unter Verwendung eines Tukon-Mikrohärteprüfgeräts Modell 300 (von Wilson Instruments, Division of Instron Corporation) gemessen. Das Mikrohärteprüfgerät wurde mit einem 25 g-Gewicht auf dem Indentor betrieben. Größere Knoop-Härtewerte zeigen härtere Beschichtungen an. Knoop-Härtewerte

von 10 oder größer werden gewöhnlich als erwünscht angesehen.

(o) Die prozentuale Glanzbeibehaltung wurde bestimmt durch Vergleichen von 20°-Glanzmessungen (unter Verwendung eines BYK Gardner-Trübungs-Glanzmeßgeräts), die vor und nach der Kratzprüfung der gehärteten Beschichtungen durchgeführt wurden. Beschichtete Prüfplatten wurden mit BON-AMI-Schmirgelreiniger (von Bon-Ami Company) leicht bestäubt, die bestäubten Prüfplatten wurden dann durch 30 Zyklen auf einem Atlas AATCC-Kratzprüfgerät Modell CM-5 (von Atlas Electrical Devices Co.) laufen gelassen. Das Kratzprüfgerät wurde mit einer Filztuchabdeckung auf dem zylindrischen Acrylfinger des Kratzprüfgeräts betrieben. Eine neue Filztuchabdeckung wurde für jeweils 10 Zyklen der Kratzprüfung verwendet. Nach Beendigung von 30 Zyklen der Kratzprüfung wurden die Prüfplatten mit kaltem Leitungswasser gespült, getrocknet, 20°-Glanzablesungen wurden durchgeführt, und der beibehaltene prozentuale Glanz wurde unter Verwendung der folgenden Gleichung berechnet:

$$(\text{verkratzte } 20^\circ\text{-Glanzablesung/ursprüngliche } 20^\circ\text{-Glanzablesung}) \times 100$$

(p) Die Bleistifihärte eines gehärteten Films wird manuell bestimmt durch den Versuch, die Filmoberfläche mit einer Reihe von Bleistiften zu zerkratzen, beginnend mit Bleistiften geringer Härte zu solchen mit größerer Härte. Von der weichsten bis zu der härtesten Härte ist die Bleistifihärte-Reihe wie folgt: 4B, 3B, 2B, B, F, HB, H, 2H, 3H, 4H, 5H. Die in Beispiel 4 aufgeführte Bleistifihärte ist diejenige des härtesten Bleistifts, der die mit dem Lösungsmittel behandelte Filmoberfläche nicht zerkratzte.

(q) Ein Tropfen Xylol mit einem Durchmesser von etwa 1 bis 1,5 cm wurde 3 Minuten auf die Oberfläche des gehärteten Films aufgebracht. Der Xyloltropfen wurde von dem Film abgewischt, und die Bleistifihärte des Films, wo der Tropfen gewesen war, wurde bestimmt, wie hierin vorstehend beschrieben.

**[0112]** Die in der Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass wärmehärtende Beschichtungszusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung, d.h. die Beispiele 2 und 3, gehärtete Beschichtungen mit Eigenschaften ergeben, die ähnlich sind zu denjenigen von gehärteten Beschichtungen, die aus Vergleichszusammensetzungen, d.h.

**[0113]** Beispiel 1, erhalten wurden. Zusätzlich zeigen die in der Tabelle 3 zusammengefassten Ergebnisse, dass flüssige Beschichtungszusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung, d.h. die Beispiele 2 und 3, einen höheren Feststoffgehalt in Gewichtsprozent bei der gleichen Viskosität haben als flüssige Vergleichszusammensetzungen, d.h. Beispiel 1.

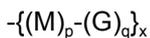
**[0114]** Die vorliegende Erfindung ist mit Bezug auf spezielle Einzelheiten ihrer besonderen Ausführungsformen beschrieben worden. Es ist nicht beabsichtigt, dass solche Einzelheiten als Beschränkungen des Bereichs der Erfindung angesehen werden, ausgenommen insoweit und bis zu dem Umfang, dass sie von den beigefügten Patentansprüchen umfasst sind.

### Patentansprüche

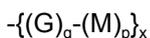
1. Wärmehärtende Zusammensetzung, enthaltend:

(a) ein Vernetzungsmittel mit wenigstens zwei funktionellen Gruppen, die mit Hydroxylgruppen reaktiv sind, und

(b) ein nicht geliertes hydroxyfunktionelles Polymer, das durch Atomtransfer-Radikalpolymerisation in Gegenwart eines Initiators mit wenigstens einer radikalisch übertragbaren Gruppe hergestellt wurde, wobei das Polymer wenigstens eine der folgenden Polymerkettenstrukturen aufweist:



oder



worin M ein Rest wenigstens eines ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Monomers ist, der frei von Hydroxyfunktionalität ist, G ein Rest wenigstens eines ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Monomers ist, der Hydroxyfunktionalität hat, p und q für die mittlere Anzahl von Resten stehen, die in einem Block von Resten in jeder Polymerkettenstruktur auftreten, und p, q und x jeweils unabhängig voneinander für jede Struktur ausgewählt sind, so dass dieses hydroxyfunktionelle Polymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht von wenigstens 250 aufweist.

2. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das hydroxyfunktionelle Polymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 16.000 und einen Polydispersitätsindex von weniger als 2,0 aufweist.

3. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei dieser Initiator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten aliphatischen Verbindungen, cycloaliphatischen Verbindungen, aromatischen Verbindungen, polycyclischen aromatischen Verbindungen, heterocyclischen Verbindungen, Sulfonylverbindungen, Sulfenylverbindungen, Estern von Carbonsäuren, polymeren Verbindungen und Mischungen davon, wobei jede Verbindung wenigstens eine radikalisch übertragbare Gruppe aufweist.

4. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei dieser Initiator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogenmethan, Methylendihalogenid, Haloform, Tetrahalogenkohlenstoff, Methansulfonylhalogenid, p-Toluolsulfonylhalogenid, Methansulfenylhalogenid, p-Toluolsulfenylhalogenid, 1-Phenylthylhalogenid, 2-Halogenpropionitril, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester von 2-Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonsäure, p-Halogenmethylstyrol, Mono-hexakis(α-halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)benzol, Diethyl-2-halogen-2-methylmalonat, Benzylhalogenid, Ethyl-2-bromisobutyrat und Mischungen davon.

5. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polymer ein Hydroxyläquivalentgewicht von 116 bis 10.000 g/Äquivalent aufweist.

6. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei p und q jeweils unabhängig innerhalb des Bereichs von 0 bis 100 für jedes x-Segment und für jede Struktur sind und wobei die Summe von p und q größer als null für jedes x-Segment ist und q größer als null für wenigstens ein x-Segment ist.

7. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei x für jede Struktur unabhängig im Bereich von wenigstens 1 bis 100 liegt.

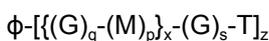
8. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei M sich von wenigstens einem von Vinylmonomeren, (Meth)allylmonomeren und Olefinen ableitet.

9. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei M sich von wenigstens einem von Alkyl(meth)acrylaten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, ungesättigten aromatischen Monomeren und Olefinen ableitet.

10. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das hydroxyfunktionelle Polymer wenigstens eine der folgenden Polymerkettenstrukturen aufweist:



oder



worin r und s jeweils unabhängig voneinander im Bereich von 0 bis 100 liegen,  $\phi$  ein Rest des Initiators, der frei von der radikalisch übertragbaren Gruppe ist, ist oder sich davon ableitet, x im Bereich von wenigstens 1 bis 100 liegt, p und q jeweils unabhängig voneinander innerhalb der Werte von 0 bis 100 für jedes x-Segment sind, die Summe von p und q größer als null für jedes x-Segment ist, q größer als null für wenigstens ein x-Segment ist, z wenigstens 1 ist, T die radikalisch übertragbare Gruppe des Initiators ist oder sich davon ableitet, und das hydroxyfunktionelle Polymer einen Polydispersitätsindex von weniger als 2,0 aufweist.

11. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei das hydroxyfunktionelle Polymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 16.000 und einen Polydispersitätsindex von weniger als 1,8 aufweist.

12. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei T ein Halogenid ist.

13. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei T sich von einer nachfolgenden Dehalogenierungsreaktion ableitet.

14. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 13, wobei diese nachfolgende Dehalogenierungs-

reaktion In-Kontakt-Bringen dieses hydroxylfunktionellen Polymers mit einer begrenzt radikalisch polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung umfasst.

15. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 14, wobei diese begrenzt radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,1-Dimethylethylen, 1,1-Diphenylethylen, Isopropenylacetat,  $\alpha$ -Methylstyrol, 1,1-Dialkoxyolefin und Kombinationen davon.

16. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei dieses Vernetzungsmittel ausgewählt ist aus Polyisocyanaten und Aminoplasten, die Methylol- und/oder Methylolethergruppen enthalten.

17. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei dieses Vernetzungsmittel ein blockiertes Polyisocyanat ist.

18. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei dieses hydroxylfunktionelle Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen Polymeren, verzweigten Polymeren, hyperverzweigten Polymeren, Sternpolymeren, Pfropfpolymeren und Mischungen davon.

19. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei dieses hydroxylfunktionelle Polymer einen Polydispersitätsindex von weniger als 1,50 aufweist.

20. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen in (b) zu reaktiven funktionellen Gruppen in (a) innerhalb des Bereichs von 1:0,5 bis 1:1,5 liegt.

21. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei (a) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-% und (b) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf das Gesamtgewicht von Harzfeststoffen in der wärmehärtenden Zusammensetzung.

22. Wärmehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei G sich von wenigstens einem ethylenisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Monomer, ausgewählt aus Hydroxyalkylacrylaten und Hydroxyalkylmethacrylaten, die 2 bis 4 Kohlenstoffatome in der Hydroxyalkylgruppe haben, ableitet.

23. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, umfassend:

- (a) Aufbringen einer wärmehärtenden Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-22 auf das Substrat,
- (b) Koaleszieren der wärmehärtenden Zusammensetzung auf dem Substrat in Form eines im Wesentlichen kontinuierlichen Films und
- (c) Härten der wärmehärtenden Zusammensetzung.

24. Beschichtetes Substrat, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 23.

25. Mehrkomponenten-Kompositbeschichtungszusammensetzung, enthaltend einen Basislack, der aus einer pigmentierten filmbildenden Zusammensetzung abgeschieden ist, und einen transparenten Decklack, der auf dem Basislack aufgebracht ist, wobei der transparente Decklack aus einer klaren filmbildenden Zusammensetzung abgeschieden ist und eine wärmehärtende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-22 ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen