



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 06 173 T2** 2006.06.29

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 403 323 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 06 173.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP02/05332**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 728 198.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/096988**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.05.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **05.12.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.09.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 71/02** (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2001164259 31.05.2001 JP

(73) Patentinhaber:

Kaneka Corp., Osaka, JP

(74) Vertreter:

Rummler, F., Dipl.-Ing.Univ., Pat.-Anw., 81669 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, NL

(72) Erfinder:

FUJIMOTO, Toyohisa, Kobe-shi, Hyogo 655-0872, JP; YANO, Ayako., Kakogawa-shi, JP; HIROSE, Toshifumi, Kobe-shi, JP

(54) Bezeichnung: **HÄRTENDE ZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN VON ALKYDBE-SCHICHTUNGSMATERIAL DAMIT**

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

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine aushärtbare Zusammensetzung, enthaltend ein organisches Polymer mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, und ein Verfahren zum Verbessern der Trocknungseigenschaft von Farbe durch Aufbringen von Alkydharzfarbe auf die Fläche eines gehärteten Materials der aushärtbaren Zusammensetzung.

Allgemeiner Stand der Technik

[0002] Oxyalkylenpolymere mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, (welche im Folgenden als Polymer (A) bezeichnet werden können), werden in jeder Druckschrift aus, zum Beispiel, den Geprüften Japanischen Patentanmeldungen 45-36319, 46-12154 und 49-32673, und den ungeprüften Japanischen Patentanmeldungen 50-156599, 51-73561, 54-6096, 55-82123, 55-123620, 55-125121, 55-131022, 55-135135, 55-137129, 3-72527, 11-60723 und 11-60724 vorgeschlagen und können in Dichtungsmitteln, Klebstoffen und Ähnlichem verwendet werden.

[0003] Wenn die Alkydharzfarbe jedoch auf ein gehärtetes Material einer Zusammensetzung aufgebracht wird, die ein Oxyalkylenpolymer mit mindestens einer funktionellen Gruppe enthält, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, dann können dadurch Probleme auftreten, dass die Trocknungseigenschaft (Aushärtbarkeit) der Beschichtung schlecht ist und deswegen das Aufbringen der Farbe auf das oben beschriebene gehärtete Material in der Praxis schwierig ist.

[0004] Beispiele für Verfahren, die zur Verbesserung der Trocknungseigenschaft der Alkydharzfarbe vorgeschlagen wurden, sind ein Verfahren, bei welchem ein Weichmacher mit hohem Molekulargewicht verwendet wird, wie in der ungeprüften Japanischen Patentanmeldung 5-287189 gezeigt, und ein Verfahren, bei welchem eine ungesättigte Verbindung hinzugefügt wird, die mit dem Sauerstoff in der Luft reagieren kann, wie in der ungeprüften Japanischen Patentanmeldung 5-65407 gezeigt. Diese Verfahren sind jedoch nicht immer zufrieden stellend.

Kurzdarstellung der Erfindung

[0005] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine aushärtbare Zusammensetzung mit einer verbesserten Trocknungseigenschaft beim Aufbringen einer Alkydharzfarbe auf die aushärtbare Zusammensetzung bereitzustellen, welche ein Polymer (A) oder ein Gemisch des Polymers (A) und einem Polymer (B) enthält, welches eine Molekülkette aufweist, die aus (Meth)acrylat-Monomereinheiten zusammengesetzt ist, und mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, (welches im Folgenden als Polymer (B) bezeichnet werden kann), und ein Verfahren zum Verbessern der Trocknungseigenschaft von Farbe beim Aufbringen der Alkydharzfarbe.

[0006] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung führten ausgiebige Forschungen über die Gründe für die Verschlechterung der Trocknungseigenschaft der Alkydharzfarbe durch. Als ein Ergebnis wurde herausgefunden, dass Spurenmengen von BHT, die während des Herstellungsverfahrens des Polymers (A) eingebaut wurden, die Trocknungseigenschaft der Alkydharzfarbe deutlich verschlechterten, und es wurde herausgefunden, dass die Trocknungseigenschaft der Alkydharzfarbe durch Kontrollieren der Menge an BHT in Polymer (A) während der Herstellung herausragend verbessert werden konnte, so dass die vorliegende Erfindung gemacht wurde.

[0007] Eine erste Erscheinungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf eine Zusammensetzung, enthaltend ein Oxyalkylenpolymer (A) mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, und 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol, wobei der Gehalt des 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol im Verhältnis zu dem Polymer (A) 350 ppm oder weniger beträgt.

[0008] Eine zweite Erscheinungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf eine Zusammensetzung, enthaltend ein Oxyalkylenpolymer (A) mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, ein Polymer (B), das eine Molekülkette aufweist, die aus (Meth)acrylat-Monomereinheiten zusammengesetzt ist, und mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig

ist, und 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol, wobei der Gehalt an 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol im Verhältnis zu der Gesamtmenge des Polymers (A) und des Polymers (B) 350 ppm oder weniger beträgt.

[0009] Eine dritte Erscheinungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Auftragverfahren, welches den Schritt des Aufbringens von Alkydharzfarbe auf die Fläche eines gehärteten Materials umfasst, das sich aus der Zusammensetzung gemäß der ersten oder zweiten Erscheinungsform der vorliegenden Erfindung ergibt.

[0010] Eine vierte Erscheinungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Verbessern der Trocknungseigenschaft von Alkydharzfarbe beim Aufbringen der Alkydharzfarbe auf eine Fläche eines gehärteten Materials, das sich aus einer Zusammensetzung ergibt, die ein Oxyalkylenpolymer (A) mit mindestens einer funktionellen Gruppe enthält, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, und 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol, wobei das Verfahren den Schritt des Einstellens des Gehalts an 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol auf 350 ppm oder weniger im Verhältnis zu dem Polymer (A) umfasst.

[0011] Eine fünfte Erscheinungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Verbessern der Trocknungseigenschaft von Alkydharzfarbe beim Aufbringen der Alkydharzfarbe auf eine Fläche eines gehärteten Materials, das sich aus einer Zusammensetzung ergibt, die ein Oxyalkylenpolymer (A) mit mindestens einer funktionellen Gruppe enthält, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, ein Polymer (B), das eine Molekülkette aufweist, die aus (Meth)acrylat-Monomereinheiten zusammengesetzt ist, und mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, und 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol, wobei das Verfahren den Schritt des Einstellens des Gehalts an 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol auf 350 ppm oder weniger im Verhältnis zu der Gesamtmenge des Polymers (A) und des Polymers (B) umfasst.

[0012] Die Zusammensetzungen gemäß der ersten und der vierten Erscheinungsform der vorliegenden Erfindung enthalten nicht das Polymer (B).

Offenbarung der Erfindung

[0013] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden detailliert beschrieben.

[0014] Vorzugsweise weist die Molekülkette des Oxyalkylenpolymers (A), das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, im Wesentlichen eine Wiederholungseinheit auf, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird:



[0015] (In der Formel steht R^1 für eine bivalente organische Gruppe. Insbesondere wird eine bivalente Kohlenwasserstoffgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 20 bevorzugt, und eine bivalente Kohlenwasserstoffgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 10 wird stärker bevorzugt. Am besten weisen die meisten der bivalenten Kohlenwasserstoffgruppen, jede durch R^1 dargestellt, eine Kohlenstoffzahl von 3 oder 4 auf.)

[0016] Spezielle Beispiele für R^1 sind $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und Ähnliches. Die Molekülkette des oben beschriebenen Oxyalkylenpolymers kann einfach aus einer Art einer Wiederholungseinheit oder aus mindestens zwei Arten von Wiederholungseinheiten zusammengesetzt sein. R^1 ist vorzugsweise $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$. Das Polymer kann ein Homopolymer sein, in welchem alle Wiederholungseinheiten dieselben sind, oder ein Copolymer, das mindestens zwei Arten von Wiederholungseinheiten enthält. Die Hauptkette kann eine verzweigte Struktur enthalten.

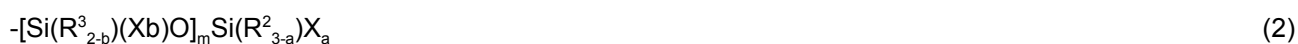
[0017] Um die Molekülkette des Oxyalkylenpolymers herzustellen, können Polyether verwendet werden. Die Polyether können durch ringöffnende Polymerisation eines substituierten oder unsubstituierten Epoxids, welches eine Kohlenstoffzahl von 2 bis 12 aufweist, mit verschiedenen Oligomeren, welche zweiwertige oder mehrwertige Alkohol- und Hydroxylgruppen aufweisen, als Initiator im Beisein verschiedener Katalysatoren hergestellt sein. Beispiele für Epoxide sind Alkylenoxide, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid, α -Butylenoxid, β -Butylenoxid, Hexenoxid, Cyclohexenoxid, Styroloxid und α -Methylstyroloxid; und Alkyl-, Allyl- oder Aryl-glycidylether, insbesondere Methylglycidylether, Ethylglycidylether, Isopropylglycidylether, Butylglycidylether, Allylglycidylether und Phenylglycidylether. Beispiele für Oligomere sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Hexamethylenglykol, Methallylalkohol, hydriertes Bisphenol A, Neopentylglykol, Polybutadiendiol, Diethyl-

lenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polypropylentriol, Polypropylemtetraol, Di-propylenglykol, Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Katalysatoren, die für diese Polymerisation verwendet werden, sind bereits bekannte Katalysatoren, zum Beispiel alkalische Katalysatoren wie KOH und NaOH; saure Katalysatoren wie Trifluorboranetherat; zusammengesetzte Metallcyanidkomplex-Katalysatoren wie Aluminoporphyrin-Metallkomplexe und Zinkcobaltcyanid-Glykoether-Komplexe; Phosphazenkatalysatoren (PZN), welche nichtmetallische Molekularkatalysatoren sind; und Cäsiumkatalysatoren. Insbesondere werden zusammengesetzte Metallcyanidkomplex-Katalysatoren, die wenige Nebenreaktionen verursachen, und Phosphazenkatalysatoren (PZN), die nichtmetallische Molekularkatalysatoren sind, wegen eines verringerten Gehalts an Polyetherkomponenten mit niedrigem Molekulargewicht, welche leicht auf die Farbe übertragen werden können, vorzugsweise verwendet.

[0018] Beispiele für jene mit einer Molekülkette eines Oxyalkylenpolymers und mit Hydroxylgruppen an den Enden sind jene, zum Beispiel in den ungeprüften Japanischen Patentanmeldungen 46-27250, 50-149797 und 61-197631, der Geprüften Japanischen Patentanmeldung 59-15336 und den ungeprüften Japanischen Patentanmeldungen 2-276821, 10-273512 und 11-106500 beschrieben.

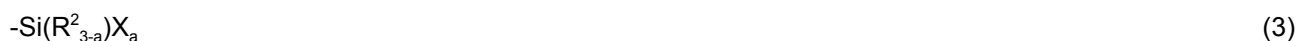
[0019] Außer durch diese kann man das Hauptkettenskelett des Oxyalkylenpolymers durch Kettenerweiterung und Ähnliches von Polyetheroligomeren, die Hydroxyl-Endgruppen enthalten, mit mindestens bifunktionellen halogenierten Alkylen, zum Beispiel CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 , im Beisein einer basischen Verbindung, zum Beispiel KOH, NaOH, KOCH_3 und NaOCH_3 , erhalten.

[0020] Die funktionelle Gruppe in der vorliegenden Erfindung, die Silicium enthält und durch Bildung einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, (die im Folgenden als reaktive funktionelle Siliciumgruppe bezeichnet werden kann), ist eine wohlbekannt funktionelle Gruppe und kann sogar bei Raumtemperatur vernetzen. Typische Beispiele für funktionelle Gruppen mit reaktivem Silicium werden dargestellt durch die allgemeine Formel (2):



[0021] (In der Formel steht R^2 oder R^3 für eine substituierte oder unsubstituierte monovalente organische Gruppe (vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe) mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20 oder eine Triorganosiloxygruppe. X steht für eine Hydroxylgruppe oder eine hydrolysierbare Gruppe, und wenn die Anzahl von X mindestens zwei beträgt, dann können jene dieselben oder verschieden sein. Der Index a steht für 1, 2 oder 3, und der Index b steht für 0, 1 oder 2. Der Index b kann in den Gruppen $-\text{Si}(\text{R}^3_{2-b})(\text{Xb})\text{O}-$ (die Anzahl ist m) derselbe oder verschieden sein. Der Index m steht für eine ganze Zahl von 0 bis 19. Außerdem ist $a + \Sigma b \geq 1$ erfüllt.)

[0022] Unter dem Gesichtspunkt der Ökonomie und Ähnlichem wird die reaktive funktionelle Siliciumgruppe vorzugsweise dargestellt durch die allgemeine Formel (3):



[0023] (In der Formel stehen R^2 und X für dasselbe wie oben beschrieben. Index a steht für 1, 2 oder 3.)

[0024] Insbesondere ist R^2 eine Methylgruppe, X ist eine Methoxygruppe, und der Index a beträgt 2 oder 3.

[0025] Aus dem Gesichtspunkt ausreichender Aushärtbarkeit beträgt die Anzahl der reaktiven funktionellen Siliciumgruppen im Polymer (A) vorzugsweise Eins oder mehr, insbesondere 1,1 oder mehr, und am besten 1,5 oder mehr. Vorzugsweise beträgt der scheinbare Zahlenmittelwert des Molekulargewichts 1.000 bis 15.000 je darin vorliegender reaktiver funktioneller Siliciumgruppe.

[0026] Spezielle Beispiele für hydrolysierbare Gruppen in der allgemeinen Formel (2) sind ein Halogenatom, ein Wasserstoffatom, eine Alkoxygruppe, eine Acyloxygruppe, eine Ketoximatgruppe, eine Aminogruppe, eine Amidgruppe, eine Aminoxygruppe, eine Mercaptogruppe, eine Alkenyloxygruppe und Ähnliches. Unter diesen werden Alkoxygruppen wie z.B. eine Methoxygruppe und eine Ethoxygruppe bevorzugt. Spezielle Beispiele für R^2 in der allgemeinen Formel (2) sind Alkylgruppen, z.B. eine Methylgruppe und eine Ethylgruppe; Cycloalkylgruppen, z.B. eine Cyclohexylgruppe; Arylgruppen, z.B. eine Phenylgruppe; und Aralkylgruppen, z.B. eine Benzylgruppe. Des Weiteren kann R^2 eine Triorganosiloxygruppe sein, dargestellt durch die allgemeine Formel (4):

$(R^{20})_3SiO-$ (4)

[0027] (R^{20} steht für eine substituierte oder unsubstituierte monovalente organische Gruppe (vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe) mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20.) Unter diesen wird eine Methylgruppe besonders bevorzugt.

[0028] Vorzugsweise beträgt der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts des Oxyalkylenpolymers (A) 1.000 bis 50.000, und insbesondere 3.000 bis 25.000. Vorzugsweise beträgt die Molekulargewichtsverteilung, gemessen mit einem Gelpermeationschromatographen, 2,0 oder weniger, und insbesondere 1,5 oder weniger. Es wird wegen eines verringerten Gehalts an Polyetherkomponenten mit niedrigem Molekulargewicht, welche leicht auf die Farbe übertragen werden können, insbesondere bevorzugt, dass der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts 10.000 oder mehr beträgt und die Molekulargewichtsverteilung, gemessen mit dem Gelpermeationschromatographen, 1,5 oder weniger beträgt. Das Oxyalkylenpolymer (A) kann allein oder in Kombination verwendet werden.

[0029] Beispiele für Oxyalkylenpolymere (A), die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind ein Polymer, welches hergestellt wird durch eine Additionsreaktion einer hydrierten Siliciumverbindung, die dargestellt wird durch die allgemeine Formel (5):

$H-Si(R^{2-3-a})X_a$ (5)

(in der Formel stehen R^2 und X für dasselbe wie oben beschrieben, Index a steht für 1, 2 oder 3) und eines Polyethers mit einer Olefingruppe, dargestellt durch die allgemeine Formel (6):

$HC(R^4)=CH-R^5-O-$ (6)

(in der Formel steht R^4 für ein Wasserstoffatom oder eine monovalente organische Gruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20, und R^5 steht für eine bivalente organische Gruppe (vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe) mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 20), während ein Gruppe-VIII-Übergangsmetallkatalysator, z.B. eine Platinverbindung, als Katalysator dient.

[0030] Spezielle Beispiele für Verfahren zur Herstellung eines Alkylenoxidpolymers mit einer Olefingruppe, welche durch die allgemeine Formel (6) dargestellt wird, können Verfahren sein, die in der ungeprüften Japanischen Patentanmeldung 54-6097 und der ungeprüften Japanischen Patentanmeldung 3-72727 offenbart sind, oder ein Verfahren, bei welchem eine Epoxidverbindung, die Olefin enthält, z.B. Allylglycidylether, bei der Polymerisation einer Epoxidverbindung, z.B. Ethylenoxid und Propylenoxid, hinzugefügt wird, und dadurch aufgrund von Copolymerisation eine Olefingruppe in eine Seitenkette eingeführt wird.

[0031] Beispiele für Oxyalkylenpolymere mit ungesättigten Gruppen an den Enden sind jene, die durch Verfahren hergestellt werden, die in den ungeprüften Japanischen Patentanmeldungen 50-149797 und 61-215623, der Geprüften Japanischen Patentanmeldung 61-29371, den ungeprüften Japanischen Patentanmeldungen 1-294733, 5-97996, 8-231707 und 11-106500 und Ähnlichem offenbart sind.

[0032] Beispiele für Übergangsmetallkomplex-Katalysatoren, die für die oben beschriebene Additionsreaktion wirksam verwendet werden, sind Komplexverbindungen von Übergangsmetallen der Gruppe VIII, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Platin, Rhodium, Cobalt, Palladium und Nickel. Insbesondere sind Verbindungen auf Platin-Basis wirksam, z.B. Platinschwarz, Chlorplatinsäure, eine Platin-Alkohol-Verbindung, ein Platin-Olefin-Komplex, ein Platin-Aldehyd-Komplex und ein Platin-Keton-Komplex.

[0033] Spezielle Beispiele für andere Verfahren als die oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung des Oxyalkylenpolymers (A) sind:

(a) ein Verfahren, bei welchem man ein Polyoxyalkylen mit Hydroxyl-Endgruppen mit einer Polyisocyanatverbindung, z.B. Toluoldiisocyanat, reagieren lässt, um ein Alkylenoxidpolymer mit Isocyanat-Endgruppen herzustellen, und man im Folgenden die Isocyanatgruppe mit einer W-Gruppe einer Siliciumverbindung reagieren lässt, die dargestellt wird durch die allgemeine Formel (7):

$W-R^5-Si(R^{2-3-a})X_a$ (7)

(in der Formel steht W für eine Gruppe, die aktiven Wasserstoff enthält, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxylgruppe, einer Carboxylgruppe, einer Mercaptogruppe und einer (primären oder se-

kundären) Aminogruppe, und R^2 , R^5 und X stehen für dasselbe wie oben beschrieben, Index a steht für 1, 2 oder 3);

(b) ein Verfahren, bei welchem eine Mercaptogruppe einer Siliciumverbindung, welche durch die allgemeine Formel (7) dargestellt wird, wobei W eine Mercaptogruppe ist, einer Additionsreaktion mit der Olefingruppe des Polyoxyalkylens, das eine Olefingruppe aufweist, welche durch die allgemeine Formel (6) dargestellt wird, unterzogen wird; und

(c) ein Verfahren, bei welchem man eine Hydroxylgruppe eines Polyoxyalkylens mit Hydroxylendgruppen mit einer Verbindung reagieren lässt, die dargestellt wird durch die allgemeine Formel (8):



(In der Formel stehen R^2 , R^5 und X für dasselbe wie oben beschrieben. Index a steht für 1, 2 oder 3.) Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf diese oben beschriebenen Verfahren beschränkt.

[0034] Das Polymer (B), welches in der vorliegenden Erfindung verwendet wird und eine Molekülkette aufweist, die aus (Meth)acrylat-Monomereinheiten zusammengesetzt ist, und mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, wird in jeder der ungeprüften Japanischen Patentanmeldungen 59-78223, 59-168014, 60-31556, 60-228516, 60-228517, 63-112642 und Ähnlichem beschrieben. Dieses Polymer ist insbesondere nützlich für eine Zusammensetzung mit dem Oxyalkylenpolymer (A).

[0035] Vorzugsweise ist das (Meth)acrylat-Monomer, welches in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ein Monomer, das dargestellt wird durch die allgemeine Formel (9):



[0036] (In der Formel steht R^6 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, und R^7 steht für eine substituierte oder unsubstituierte monovalente Kohlenwasserstoffgruppe (vorzugsweise beträgt die Anzahl an Kohlenstoffatomen 1 bis 25).)

[0037] Beispiele für R^7 in der oben beschriebenen allgemeinen Formel (9) sind Alkylgruppen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 8, z.B. eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine t-Butylgruppe und eine 2-Ethylhexylgruppe; langkettige Alkylgruppen mit einer Kohlenstoffzahl von 10 oder mehr, z.B. eine Laurylgruppe, eine Tridecylgruppe, eine Cetylgruppe, eine Stearylgruppe, eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 22 und eine Biphenylgruppe; und substituierte Kohlenwasserstoffgruppen, z.B. eine Glycidylgruppe, eine Aminoethylgruppe und eine Diethylaminoethylgruppe.

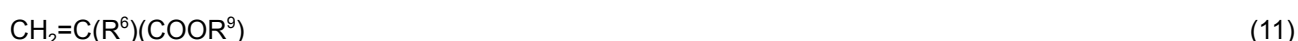
[0038] Diese können allein oder in Kombination verwendet werden.

[0039] Das Polymer (B) kann Einheiten enthalten, die von anderen Monomeren als dem (Meth)acrylat-Monomer stammen. Hinsichtlich der Kompatibilität beträgt der Anteil der Einheiten, die von dem (Meth)acrylat-Monomer stammen, in dem Polymer (B) vorzugsweise 50 Gewichtsprozent oder mehr, und insbesondere 70 Gewichtsprozent oder mehr.

[0040] Aufgrund einer Verbesserung der Kompatibilität mit dem Polymer (A) wird insbesondere ein Gemisch aus einem Monomer, welches durch die allgemeine Formel (10) dargestellt wird, und einem Monomer, welches durch die allgemeine Formel (11) dargestellt wird, als (Meth)acrylat-Monomer im Polymer (B) verwendet.



[0041] (In der Formel steht R^6 für dasselbe wie oben beschrieben, und R^8 steht für eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 8.)



[0042] (In der Formel steht R^6 für dasselbe wie oben beschrieben, und R^9 steht für eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl mindestens 10.)

[0043] Vorzugsweise beträgt der Gesamtanteil der Monomereinheiten, die von dem Monomer stammen, das durch die allgemeine Formel (10) dargestellt wird, und der Monomereinheiten, die von dem Monomer stam-

men, das durch die allgemeine Formel (11) dargestellt wird, in dem Polymer (B) 50 Gewichtsprozent oder mehr, und insbesondere 70 Gewichtsprozent oder mehr. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Monomereinheiten, die von dem Monomer stammen, das durch die allgemeine Formel (10) dargestellt wird, zu den Monomereinheiten, die von dem Monomer stammen, das durch die allgemeine Formel (11) dargestellt wird, in dem Polymer (B) von 95:5 bis 40:60 hinsichtlich des Gewichtsverhältnisses, und insbesondere von 90:10 bis 60:40.

[0044] Beispiele für andere Monomere als das(Meth)acrylat-Monomer sind Acrylsäuren, z.B. Acrylsäure und Methacrylsäure; Amide, z.B. Acrylamid, Methacrylamid und N-Methylmethacrylamid; Epoxide, z.B. Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat; Monomere, die eine Aminogruppe enthalten, z.B. Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat und Aminoethylvinylether; und andere Monomere, z.B. Acrylnitril, Iminolmethacrylat, Styrol, α -Methylstyrol, Alkylvinylether, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Ethylen und Ähnliches.

[0045] Hinsichtlich einer einfachen Verarbeitung beträgt der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts des Polymer (B) vorzugsweise 500 bis 100.000.

[0046] Die reaktive funktionelle Siliciumgruppe im Oxyalkylenpolymer (B) ist dieselbe wie oben beschrieben.

[0047] Die reaktive funktionelle Siliciumgruppe kann durch irgendein Verfahren in das Polymer (B) eingeführt werden. Beispiele für die Verfahren sind:

- (a) ein Verfahren, bei welchem eine Verbindung (zum Beispiel $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$) mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung und einer reaktiven funktionellen Siliciumgruppe einem Monomer hinzugefügt wird, das durch die allgemeine Formel (9) dargestellt wird, gefolgt von der Copolymerisation; und
- (b) ein Verfahren, bei welchem eine Verbindung mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung und einer reaktiven funktionellen Siliciumgruppe (im Folgenden als Y-Gruppe bezeichnet) (zum Beispiel Acrylsäure) einem Monomer hinzugefügt wird, das durch die allgemeine Formel (9) dargestellt wird, gefolgt von der Copolymerisation, und man danach das resultierende Copolymer mit einer Verbindung reagieren lässt, die eine reaktive Siliciumgruppe und eine funktionelle Gruppe aufweist (zum Beispiel eine Verbindung mit einer Isocyanatgruppe und einer $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ -Gruppe), die mit der Y-Gruppe reagieren kann (im Folgenden als funktionelle Y'-Gruppe bezeichnet).

[0048] Die oben beschriebene Verbindung mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung und einer reaktiven funktionellen Siliciumgruppe, ist z.B. eine Verbindung, die dargestellt wird durch die allgemeine Formel (12):



(in der Formel steht R^6 für dasselbe wie oben beschrieben; R^{10} steht für eine bivalente Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 10; R^2 , R^3 , X, a, b und m stehen für dasselbe wie oben beschrieben) oder durch die allgemeine Formel (13)



(in der Formel stehen R^2 , R^3 , R^6 , X, a, b und m für dasselbe wie oben beschrieben).

[0049] Spezielle Beispiele für Verbindungen, die von der allgemeinen Formel (12) oder (13) dargestellt werden, sind die Folgenden:

γ -Methacryloxypropylalkylpolyalkoxysilane, z.B. γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan und γ -Methacryloxypropyltriethoxysilan; γ -Acryloxypropylalkylpolyalkoxysilane, z.B. γ -Acryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Acryloxypropylmethyldimethoxysilan und γ -Acryloxypropyltriethoxysilan; und Vinylalkylpolyalkoxysilane, z.B. Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan.

[0050] Diese Silanverbindungen können durch irgendein Verfahren synthetisiert werden. Zum Beispiel können sie hergestellt werden, indem man Acetylen, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylphthalat und Ähnliches mit Methyldimethoxysilan, Mithyldichlorsilan und Ähnlichem unter Katalyse durch ein Übergangsmetall der Gruppe VIII reagieren lässt.

[0051] Das Polymer (B) der vorliegenden Erfindung kann hergestellt werden durch Polymerisieren des Monomers, das durch die allgemeine Formel (9) dargestellt wird, über Vinylpolymerisation, zum Beispiel Vinylpolymerisation basierend auf einer radikalischen Reaktion durch ein gewöhnliches Lösungspolymerisationsver-

fahren, ein Blockpolymerisationsverfahren und Ähnliches.

[0052] Zur Herstellung des Polymers (B), welches vorzugsweise einen Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von 500 bis 100.000 aufweist, werden das oben beschriebene Monomer, ein Radikalstarter und Ähnliches, wenn erforderlich, und ein Kettenüberträger, z.B. n-Dodecylmercaptan und t-Dodecylmercaptan, vermischt, gefolgt von der Reaktion bei 50 °C bis 150 °C. Vorzugsweise ist ein Lösungsmittel ein nichtreaktives Lösungsmittel, zum Beispiel Alkohol, Ether, ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff, Acetat oder Keton.

[0053] Wünschenswerterweise wird das Lösungsmittel durch Verdampfen und Ähnliches entfernt, nachdem die Reaktion vollendet ist. Wenn eine aromatische Verbindung als Kohlenwasserstoff verwendet wird, dann wird die im Polymer (B) verbleibende aromatische Verbindung vorzugsweise so weit wie möglich reduziert.

[0054] Bezüglich des Verhältnisses des Oxyalkylenpolymers (A) zu dem Polymer (B) in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung liegt die Menge des Polymers (B) vorzugsweise im Bereich von 5 bis 5.000 Gewichtsanteilen relativ zu 100 Gewichtsanteilen des Oxyalkylenpolymers (A), weil die Eigenschaften jeder der Polymere (A) und (B) deutlich verbessert werden, und liegt insbesondere im Bereich von 5 bis 2.000 Gewichtsanteilen. Im Allgemeinen wird das Verhältnis gemäß der Verwendung und der Leistungseigenschaften ausgewählt. Bezüglich der Verwendung als Dichtungsmittel liegt das Verhältnis zum Beispiel im Bereich von 10 bis 45 Gewichtsanteilen.

[0055] Die Zusammensetzung, die das Polymer (A) und das Polymer (B) der vorliegenden Erfindung enthält, wird durch getrenntes Herstellen des Oxyalkylenpolymers (A) und des Polymers (B) und durch Vermischen dieser zubereitet. Die Zusammensetzung kann jedoch durch Polymerisieren des (Meth)acrylat-Monomers im Beisein des Oxyalkylenpolymers (A) zubereitet werden.

[0056] Da das Oxyalkylenpolymer (A), das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, leicht aufgrund von Oxidation zersetzt wird, wird zur Stabilisierung des Monomers vor der Polymerisation und während der Zubereitung des Polymers und für die Konservierung des resultierenden Polymers ein Antioxidationsmittel hinzugefügt.

[0057] Besonders große Mengen an Antioxidationsmittel werden im Herstellungsverfahren des Oxyalkylenpolymers (A) mit einer reaktiven Gruppe verwendet, um die Zersetzung aufgrund von Oxidation während der Reaktion, z.B. einer endständigen Veretherungsreaktion unter stark alkalischen Bedingungen, zu verhindern.

[0058] Bezüglich der Herstellung des Oxyalkylenpolymers mit reaktiven Gruppen kann, da ein Antioxidationsmittel enthalten ist, um eine Zersetzung aufgrund einer Oxidation der Verbindung auf Oxyalkylenbasis als Ausgangsmaterial zu verhindern, die Herstellung durch Polymerisation ohne weitere Zugabe des Antioxidationsmittels durchgeführt werden, wenn man äußerst vorsichtig ist. Diese Operation ist jedoch sehr zeit- und arbeitsintensiv und erfordert äußerste Vorsicht. Deswegen wird das Antioxidationsmittel industriell insbesondere aus dem Gesichtspunkt der Vereinfachung des Verfahrens und der Variationen der Produkteigenschaften hinzugegeben.

[0059] Als solch ein Antioxidationsmittel sind verschiedene Verbindungen kommerziell erhältlich. Es wird jedoch aus dem Gesichtspunkt des günstigen Preises und der Leichtigkeit der Verarbeitung gewöhnlich 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol (kann in der vorliegenden Beschreibung als „BHT“ bezeichnet werden) verwendet. Die vorliegende Erfindung basiert auf den Erkenntnissen hinsichtlich der Verbesserung der Leichtigkeit des Aufbringens der Alkydharzfarbe, wenn der Gehalt an BHT in der Zusammensetzung, die das Oxyalkylenpolymer (A) enthält, welches mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die Silicium enthält und durch Bildung mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, im Verhältnis zum Oxyalkylenpolymer im Bereich von 350 ppm oder weniger liegt. Des Weiteren wurde in dem Fall, dass die Zusammensetzung, die das Oxyalkylenpolymer (A) enthält, welches mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die Silicium enthält und durch Bildung mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, und das Polymer (B), welches eine Molekülkette aufweist, die aus (Meth)acrylat-Monomereinheiten zusammengesetzt ist, und mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, herausgefunden, dass die Leichtigkeit des Aufbringens der Alkydharzfarbe verbessert wurde, wenn der Gehalt an BHT im Verhältnis zur Gesamtmenge des Polymers (A) und des Polymers (B) im Bereich von 350 ppm oder weniger lag.

[0060] Vorzugsweise liegt die Menge an BHT im Bereich von 1 ppm bis 350 ppm im Verhältnis zur Menge des

Polymers (A) allein oder der Gesamtmenge des Polymers (A) und des Polymers (B). Der untere Grenzwert der Menge an BHT beträgt vorzugsweise 2 ppm, und der obere Grenzwert der Menge an BHT beträgt vorzugsweise 300 ppm. Wenn der Gehalt an BHT geringer als dies ist, tritt sofort, nachdem das Polymer einer oxidierenden Umgebung ausgesetzt worden ist, unerwünscht eine Zersetzung aufgrund von Oxidation auf. Wenn der Gehalt dies überschreitet, wird die Alkydharzfarbe unerwünscht gehärtet. Der Gehalt an BHT kann durch Gaschromatographie gemessen werden.

[0061] Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich zu BHT ein anderes Antioxidationsmittel enthalten. Beispiele für die oben beschriebenen Antioxidationsmittel sind behinderte Phenole, z.B. styrolisiertes Phenol, Irganox 1010 und Irganox 245.

[0062] Die oben beschriebene Alkydharzfarbe ist nicht speziell eingeschränkt und bezieht sich auf eine Farbe, in welcher ein sogenanntes ölmodifiziertes Alkydharz, welches hergestellt wird durch Modifizieren eines Kondensats einer mehrwertigen Säure (Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Ähnliches) und eines mehrwertigen Alkohols (Glycerin, Pentaerythrit, Ethylenglykol, Trimethylolethan und Ähnliches) mit einem Fettöl oder einer aliphatischen Säure (Leinöl, Sojabohnenöl, Rizinusöl, Carthamusöl und Ähnliches) oder ein modifiziertes Alkydharz, welches durch Modifizieren eines Alkydharzes mit verschiedenen Harzen oder Vinylmonomeren hergestellt wird, als Primärbestandteil zur Bildung einer Beschichtung dient. Jede Form der Alkydharzfarbe kann verwendet werden, und Beispiele dafür sind ein Alkydharz-Lack und ein Alkydharz-Email, welche für Fahrzeug-, Flugzeug- und industrielle Beschichtungen verwendet werden; eine mit Alkydharz gemischte Farbe (auch bekannt als eine mit Kunstharz gemischte Farbe), welche für Gebäude-, Eisenbahnbücken-, Schiffs- und andere Beschichtungen verwendet wird; und eine Alkydharz-Grundierung, welche als Grundierung für Automobile, Maschinen, Elektrogeräte, Möbel und Ähnliches verwendet wird. Ein deutlicher Effekt wird insbesondere hinsichtlich einer langölgigen Alkydharzfarbe für allgemeine Zwecke erzielt, welche große Mengen an trocknendem Öl enthält.

[0063] Das Aufbringen der Alkydharzfarbe auf das gehärtete Material, welches sich aus der aushärtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ergibt, wird einfach in dem Zustand durchgeführt, in dem die Zusammensetzung fast vollständig gehärtet ist oder die Zusammensetzung sich in einem staubtrockenen Zustand befindet, d.h., die Oberflächenschicht sich in einem verfestigten Zustand befindet. Die Alkydharzfarbe kann jedoch auch sofort aufgebracht werden, nachdem die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung aufgebracht worden ist.

[0064] Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann des Weiteren einen Weichmacher, einen Beschleuniger, einen Füllstoff, verschiedene Additive und Ähnliches enthalten.

[0065] Beispiele für Weichmacher sind Phthalate, z.B. Dioctylphthalat, Dibutylphthalat und Butylbenzylphthalat; zweiwertige aliphatische Säureester, z.B. Dioctyladipat, Isodecylsuccinat und Dibutylsebacat; Glykolester, z.B. Diethylenglykoldibenzoat und Pentaerithritester; aliphatische Ester, z.B. Butyloleat und Methylacetylricinoleat; Phosphate, z.B. Tricresylphosphat, Trioctylphosphat und Octyldiphenylphosphat; Epoxid-Weichmacher, z.B. epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidiertes Leinöl und Benzylepoxystearat; Polyester-Weichmacher, z.B. Polyester zweiwertiger Säuren und zweiwertiger Alkohole; Polyether, z.B. Polypropylenglykol und Derivate davon; Polystyrole, z.B. Poly- α -methylstyrol und Polystyrol; Polybutadiene, Butadien-Acrylnitril-Copolymere, Polychloroprene, Polyisoprene, Polybutene und chloriertes Paraffin. Diese Weichmacher können je nach Wunsch allein oder in Kombination verwendet werden.

[0066] Um ein bevorzugtes Ergebnis zu erzielen, liegt die Verwendung des Weichmachers im Bereich von 0 bis 100 Gewichtsanteilen im Verhältnis zu der Menge des Polymers (A) allein oder der Gesamtmenge des Polymers (A) und des Polymers (B).

[0067] Es kann hinsichtlich der Verbesserung der Trocknungseigenschaft der Alkydharzfarbe insbesondere ein makromolekularer Weichmacher verwendet werden, um ein bevorzugtes Ergebnis zu erzielen.

[0068] Der makromolekulare Weichmacher in der vorliegenden Erfindung ist mindestens einer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyoxypropylenen, Polyestern, Poly- α -methylstyrolen, Polystyrolen, Polybutadienen, Alkydharzen, Poly-chloroprenen, Butadien-Acrylnitril-Copolymeren und flüssigen Polycarbonaten. Dessen Zahlenmittelwert des Molekulargewichts beträgt 1.000 oder mehr und insbesondere 1.500 bis 30.000. Im Allgemeinen wird ein Weichmacher bevorzugt, der eine hohe Kompatibilität mit dem Polymer der vorliegenden Erfindung aufweist. Insbesondere wird ein Oxypropylenpolymer mit einem Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von 1.000 bis 30.000 und einer Molekulargewichtsverteilung, gemessen mit einem Gelpermeati-

onschromatographen, von 1,5 oder weniger bevorzugt, aufgrund eines verringerten Gehalts an Polyetherkomponenten mit niedrigem Molekulargewicht, welche leicht auf die Farbe übertragen werden können. Es wird ein Oxypropylenpolymer im Wesentlichen ohne Hydroxylgruppe bevorzugt, und es ist insbesondere ein Oxyalkenylpolymer mit einer Alkenylgruppe nützlich, weil es ein Ausgangsmaterial für das Oxyalkylenpolymer (A) ist.

[0069] Beispiele für Beschleuniger sind organische Zinnverbindungen, Säurephosphate, Reaktionsprodukte von Säurephosphaten und Aminen, gesättigte oder ungesättigte mehrwertige Carbonsäuren oder deren Säureanhydride und organische Titanatverbindungen. Spezielle Beispiele für die oben beschriebenen organischen Zinnverbindungen sind Dibutylzinnlaurat, Dioctylzinnndimaleat, Dibutylzinnphthalat, Zinnoctylat und Dibutylzinnmethoxid. Das oben beschriebene Säurephosphat ist in der ungeprüften Japanischen Patentanmeldung 63-112642 offenbart. Beispiele für organische Titanatverbindungen sind Titanate, z.B. Tetrabutyltitanat, Tetraisopropyltitanat und Triethanolamintitanat.

[0070] Vorzugsweise beträgt die Menge an Beschleuniger 0,1 bis 20 Gewichtsanteile im Verhältnis zu 100 Gewichtsanteilen der Menge des Polymers (A) allein oder der Gesamtmenge des Polymers (A) und des Polymers (B), und sie beträgt insbesondere 0,5 bis 10 Gewichtsanteile.

[0071] Beispiele für Füllstoffe sind schweres Calciumcarbonat, leichtes Calciumcarbonat, kolloides Calciumcarbonat, Kaolin, Talk, Siliciumdioxid, Titanoxid, Aluminiumsilicat, Magnesiumoxid, Zinkoxid und Ruß.

[0072] Beispiele für Additive sind Läuferverhinderungsmittel, z.B. hydriertes Rizinusöl und organischer Bentonit; Färbemittel und Alterungsschutzmittel.

[0073] Die resultierende Zusammensetzung kann als Klebstoff und Haftkleber, Farbe, wasserfestes Material für Beschichtungen, Formmaterial und Gießkautschukmaterial, Schäumungsmittel und Ähnliches verwendet werden.

[0074] Hinsichtlich der Härtung der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung werden das Polymer (A) allein oder das Polymer (A) und das Polymer (B) homogen mit einem Antioxidationsmittel, z.B. BHT, einem Härtungskatalysator und, wenn erforderlich, verschiedenen Additiven und einem Füllstoff vermischt. Das resultierende Gemisch lässt man bei Raumtemperatur an der Luft stehen, so dass die Härtung voranschreitet und ein gehärtetes Material der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung erzeugt wird.

[0075] Hinsichtlich des Aufbringens der Alkydharzfarbe auf das gehärtete Material, welches sich aus der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ergibt, wird die Alkydharzfarbe mit einem Pinsel und Ähnlichem auf die Oberfläche des oben beschriebenen gehärteten Materials aufgetragen und bei Raumtemperatur an der Luft stehen gelassen, so dass die Härtung der Beschichtung voranschreitet und eine getrocknete Beschichtung erzeugt wird.

Beste Art, die Erfindung auszuführen

[0076] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden mit Bezug auf die Beispiele detailliert beschrieben. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

(SYNTHESEBEISPIEL 1)

[0077] Propylenoxid wurde unter Verwendung von Polypropylenglykol als Initiator im Beisein eines Zinkhexacyanocobaltat-Glykoether-Komplekkatalysators polymerisiert, um Polyoxypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 10.000, auf Basis einer Endgruppenanalyse, und einer Molekulargewichtsverteilung von 1,38, gemessen durch Gelpermeationschromatographie, herzustellen. Zu dieser Zeit war die BHT-Konzentration sehr gering und konnte durch gaschromatographische Analyse nicht festgestellt werden, weil die Konzentration geringer war als die Nachweisgrenze. Danach wurde das resultierende Polyether-Oligomer, welches Hydroxyl-Endgruppen aufwies, mit 500 ppm BHT und einer methanolischen Lösung von NaOMe, welche relativ zu den Hydroxylgruppen eine Äquivalentmasse von 1,2 aufwies, vermischt. Das Methanol wurde abdestilliert, und 3-Chlor-1-propen wurde hinzugefügt, so dass die endständigen Hydroxylgruppen zu Allylgruppen umgewandelt wurden. Während der Allylierungsreaktion wurde BHT verbraucht. Die BHT-Konzentration, ermittelt durch gaschromatographische Analyse, betrug 47 ppm. Die Produkte der Allylierungsreaktion wurden in Hexan aufgelöst, und Verunreinigungen durch Alkali, Salze und Metall-Polymerisationskatalysatoren wurden durch Extraktion mit Wasser abgetrennt. Eine Wasserschicht wurde aus der Hexanlösung des Polyethers mit Allyl-Endgruppen entfernt, und mit einem Gehalt von 265 ppm relativ zum Polymer wurde in der resultierenden

Lösung BHT aufgelöst. Das Lösungsmittel Hexan wurde durch Verdampfen entfernt, und dadurch wurde ein gereinigtes Allylpolymer erzeugt. Ein Platinkomplekatalysator und DMS (Dimethoxymethylsilan) wurden hinzugefügt, und durch Reaktion bei 90 °C für zwei Stunden wurde ein Polyoxypropylen-Polymer (Polymer a), erzeugt, welches reaktives Silicium enthielt. Es wurde durch ¹H-NMR-Analyse bestätigt, dass der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts des resultierenden Polymers etwa 10.000 betrug, und dass der Anteil der Endgruppen, die reaktives Silicium enthielten, 82 % betrug. Die BHT-Konzentration betrug 310 ppm.

(SYNTHESEBEISPIEL 2)

[0078] Eine Lösung, in welcher 2,0 g Azobisisobutylnitril, welches als Polymerisationsinitiator dienen sollte, in einem Gemisch aus 28 g Butylacrylat, 46 g Methylmethacrylat, 20 g Stearylmethacrylat, 4,4 g γ -Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan und 23 g Toluol aufgelöst wurden, wurde tropfenweise über 4 Stunden in 43 g Toluol gegeben, welches auf 110 °C erhitzt war, gefolgt von einer Nachpolymerisation für 2 Stunden. Der Feststoffgehalt des resultierenden Copolymers (Polymer b) betrug 60 %, und der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts (Mn), gemessen mit GPC, betrug 8.500 (hinsichtlich des Polystyrols).

(SYNTHESEBEISPIEL 3)

[0079] Das Polyether-Oligomer, welches reaktives Silicium enthielt (Polymer a), erzeugt in Beispiel 1, und das Copolymer (Polymer b), erzeugt in Synthesebeispiel 2, wurden in einem Feststoffverhältnis (Gewichtsverhältnis) von 70/30 vermischt, und flüchtige Bestandteile wurden mit einem Verdampfer bei Heizbedingungen von 110 °C unter Vakuum entfernt, so dass eine transparente viskose Flüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 99 % oder mehr erzeugt wurde (Polymer c). Die BHT-Konzentration, ermittelt durch gaschromatographische Analyse, betrug 215 ppm.

(SYNTHESEBEISPIEL 4)

[0080] Ein Polyoxypropylen-Polymer, welches reaktives Silicium enthielt (Polymer d), wurde wie in Synthesebeispiel 1 hergestellt, außer dass die Menge an zugefügtem BHT nach der Polymerisation des Propylenoxids auf 100 ppm eingestellt wurde und der Hexanlösung des Polyethers mit Allyl-Endgruppen kein BHT zugegeben wurde, nachdem die Verunreinigungen mit Alkali, Salzen und Metall-Polymerisationskatalysatoren durch Wasserextraktion entfernt worden waren. Die BHT-Konzentration, ermittelt durch gaschromatographische Analyse, betrug 5 ppm.

(SYNTHESEBEISPIEL 5)

[0081] Das Polyether-Oligomer, welches reaktives Silicium enthielt (Polymer d), erzeugt in Beispiel 4, und das Copolymer (Polymer b), erzeugt in Synthesebeispiel 2, wurden in einem Feststoffverhältnis (Gewichtsverhältnis) von 70/30 vermischt, und flüchtige Bestandteile wurden mit einem Verdampfer bei Heizbedingungen von 110 °C unter Vakuum entfernt, so dass eine transparente viskose Flüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 99 % oder mehr erzeugt wurde (Polymer e). Die BHT-Konzentration, ermittelt durch gaschromatographische Analyse, betrug 4 ppm.

(VERGLEICH-SYNTHESEBEISPIEL 1)

[0082] Ein Polyoxypropylen-Polymer, welches reaktives Silicium enthielt, wurde wie in Synthesebeispiel 1 hergestellt, außer dass das BHT in der resultierenden Hexanlösung des Polyethers mit Allyl-Endgruppen mit einem Gehalt von 500 ppm relativ zum Polymer aufgelöst wurde. Es wurde durch ¹H-NMR-Analyse bestätigt, dass der Zahlenmittelwert des Molekulargewichts des resultierenden Polymers (Polymer f) etwa 10.000 betrug, und dass der Anteil der Endgruppen, die reaktives Silicium enthielten, 82 % betrug. Die BHT-Konzentration, ermittelt durch gaschromatographische Analyse, betrug 606 ppm.

(VERGLEICH-SYNTHESEBEISPIEL 2)

[0083] Ein Gemisch des Polymers d und des Polymers b wurde wie in Synthesebeispiel 3 hergestellt, außer dass anstatt des Polymers a das Polymer e verwendet wurde. Die BHT-Konzentration, ermittelt durch gaschromatographische Analyse des resultierenden Mischpolymers (Polymer g), betrug 405 ppm.

(BEISPIELE 1 bis 4 und VERGLEICHBSBEISPIELE 1 bis 2)

[0084] Jede der aushärtbaren Harzzusammensetzungen wurde hergestellt durch homogenes Vermischen von 150 Gewichtsanteilen des Polymers, welches reaktives Silicium enthielt und jeweils in Synthesebeispiel 1, Synthesebeispiel 2, Synthesebeispiel 3, Synthesebeispiel 4, Synthesebeispiel 5, Vergleichs-Synthesebeispiel 1 und Vergleichs-Synthesebeispiel 2 hergestellt wurde, 130 Gewichtsanteilen Calciumcarbonat, 10 Gewichtsanteilen Titanoxid, 3 Gewichtsanteilen Läuferverhinderungsmittel, 3 Gewichtsanteilen Vinyltrimethoxysilan, welches als Siliciumverbindung dient, 2 Gewichtsanteilen N-(β -Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan und 1 Gewichtsanteil Dibutylzinndiacetylacetonat. Es wurde eine Folie dieser Zusammensetzung mit einer Dicke von 3 mm hergestellt und bei Raumtemperatur für einen Tag gehärtet. Jede der in Tabelle 1 dargestellten Alkydharzfarben wurde mit einem Pinsel aufgebracht, und die Trocknungszustände der Farbe einen Tag später, drei Tage später und sieben Tage später wurden durch den Tastsinn untersucht. Die Trocknungseigenschaft der Farbe wurde wie folgt bewertet:

- 5: Die aufgebraachte Farbe war vollständig gehärtet.
- 4: Die aufgebraachte Farbe war gehärtet, aber die Oberfläche blieb klebrig.
- 3: Die Farbe haftete leicht an einem Finger, wenn die beschichtete Oberfläche berührt wurde.
- 2: Ein Teil der beschichteten Oberfläche war gehärtet, aber die Farbe haftete am Finger, wenn die beschichtete Oberfläche berührt wurde.
- 1: Die aufgebraachte Farbe war eingedickt.
- 0: Es wurde hinsichtlich der aufgebraachten Farbe keine Veränderung beobachtet.

[0085] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

	Beispiel				Vergleichs- beispiel		
	1	2	3	4	1	2	
Polymer (A)	a	-	d	-	f	-	
Polymer (A) + Polymer (B)	-	c	-	e	-	g	
BHT-Gehalt relativ zur Gesamtmenge der Polymere	310	215	5	4	606	405	
Rubbol AZ	1 Tag	4	4	5	5	3-4	3-4
	3 Tage	5	5	5	5	4	4
	7 Tage	5	5	5	5	4	4
Wijzonol Glanslak Highsolid	1 Tag	2	3	5	5	3	3
	3 Tage	4	5	5	5	3	3-4
	7 Tage	5	5	5	5	4	4
Evermore	1 Tag	4	4	5	5	3-4	4
	3 Tage	5	5	5	5	4	4
	7 Tage	5	5	5	5	4	4
Premium	1 Tag	3	3	4	4	3-4	3-4
	3 Tage	5	5	5	5	4	4
	7 Tage	5	5	5	5	4	4

[0086] Alle in Tabelle 1 dargestellten Farben Rubbol AZ High Gloss Finish (hergestellt von AKZO NOBEL), Wijzonol Glanslak Highsolid (hergestellt von VAN WILHE VERF, Holland), Evermore Oil/Alkyd Gloss (The Glidden Company, USA) und Premium (hergestellt von FARF & FLEET, USA) sind Alkydharzfarben.

[0087] Die Trocknungseigenschaft der Alkydharzfarbe wurde wie in Beispiel 1 bewertet, außer dass anstatt des Polymers, welches reaktives Silicium enthielt und in Synthesebeispiel 1 hergestellt wurde, 100 Gewichtsanteile des Polymers verwendet wurden, welches reaktives Silicium enthielt und in Synthesebeispiel 4 oder Synthesebeispiel 5 hergestellt wurde, und BHT, styrolisiertes Phenol, Irganox 1010 (hergestellt von Ciba Specialty Chemicals) und Irganox 245 (hergestellt von Ciba Specialty Chemicals) als Antioxidationsmittel jeweils in einem Gehalt (relativ zu dem Polymer, welches reaktives Silicium enthielt) zugegeben wurde, der in Tabelle 2 dargestellt ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

		Beispiel					Vergleichs-
		5	6	7	8	9	beispiel
		5	6	7	8	9	3
Polymer (A)		d	-	-	-	-	-
Polymer (A) + Polymer (B)		-	e	e	e	e	e
Antioxidationsmittel (ppm)	BHT	70	140	210	210	210	410
	Styrolisiertes Phenol	-	-	700	-	-	-
	Irganox 1010	-	-	-	700	-	-
	Irganox 245	-	-	-	-	700	-
Rubbol AZ	1 Tag	5	5	4	4	4	3-4
	3 Tage	5	5	5	5	5	4
	7 Tage	5	5	5	5	5	4
Wijzonol Glanslak Highsolid	1 Tag	4	4	3	4	3	2
	3 Tage	5	5	5	5	5	3-4
	7 Tage	5	5	5	5	5	4
Evermore	1 Tag	5	5	4	5	5	3-4
	3 Tage	5	5	5	5	5	4
	7 Tage	5	5	5	5	5	5
Premium	1 Tag	4	4	3	4	4	3
	3 Tage	5	5	5	4	4	4
	7 Tage	5	5	5	5	5	4

Industrielle Anwendbarkeit

[0088] Gemäß der Polymerzusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird beim Aufbringen der Alkydharzfarbe die Trocknungseigenschaft der Farbe verbessert.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend ein Oxyalkylenpolymer (A) mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, und 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol, wobei der Gehalt an 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol im Verhältnis zu dem Polymer (A) 350 ppm oder weniger beträgt.

2. Zusammensetzung, umfassend ein Oxyalkylenpolymer (A) mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, ein Polymer (B), das eine Molekülkette umfasst, die aus (Meth)acrylat-Monomereinheiten zusammengesetzt ist und mindestens eine funktionelle Gruppe umfasst, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, und 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol, wobei der Gehalt an 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol im Verhältnis zu der Gesamtmenge des Polymers (A) und des Polymers (B) 350 ppm oder weniger beträgt.

3. Beschichtungsverfahren, umfassend den Schritt des Aufbringens von Alkydharzfarbe auf eine Fläche eines gehärteten Materials, das sich aus der Zusammensetzung nach Anspruch 1 ergibt.

4. Beschichtungsverfahren, umfassend den Schritt des Aufbringens von Alkydharzfarbe auf eine Fläche eines gehärteten Materials, das sich aus der Zusammensetzung nach Anspruch 2 ergibt.

5. Verfahren zum Verbessern der Trocknungseigenschaft von Alkydharzfarbe beim Aufbringen der Alkydharzfarbe auf eine Fläche eines gehärteten Materials, das sich aus einer Zusammensetzung ergibt, die ein Oxyalkylenpolymer (A) mit mindestens einer funktionellen Gruppe umfasst, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, und 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol, wobei das Verfahren den folgenden Schritt umfasst:

Einstellen des Gehalts an 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol auf 350 ppm oder weniger im Verhältnis zu dem Polymer (A).

6. Verfahren zum Verbessern der Trocknungseigenschaft von Alkydharzfarbe beim Aufbringen der Alkydharzfarbe auf eine Fläche eines gehärteten Materials, das sich aus einer Zusammensetzung ergibt, die ein Oxyalkylenpolymer (A) mit mindestens einer funktionellen Gruppe umfasst, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, ein Polymer (B), das eine Molekülkette umfasst, die aus (Meth)acrylat-Monomereinheiten zusammengesetzt ist und mindestens eine funktionelle Gruppe umfasst, die Silicium enthält und durch Bilden mindestens einer Siloxanbindung zur Vernetzung fähig ist, und 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol, wobei das Verfahren den folgenden Schritt umfasst:

Einstellen des Gehalts an 2,6-Di-t-butylhydroxytoluol auf 350 ppm oder weniger im Verhältnis zu der Gesamtmenge des Polymers (A) und des Polymers (B).

Es folgt kein Blatt Zeichnungen