



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 170 T2** 2005.07.07

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 141 149 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 170.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/25881**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 972 664.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/31195**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.11.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **02.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C09D 133/06**
C08F 8/00, B05D 7/00

(30) Unionspriorität:

198472 24.11.1998 US

(73) Patentinhaber:

BASF Corp., Southfield, Mich., US

(74) Vertreter:

Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, IT

(72) Erfinder:

**OHRBOM, Walter, Hartland Township, US; ST.
AUBIN, Donald, Commerce Township, US;
REHFUSS, John, Huntersville, US**

(54) Bezeichnung: **BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG MIT MODIFIZIERTEM CARBAMAT-FUNKTIONELLEM
ACRYLBINDEMITTEL**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft härtbare Beschichtungszusammensetzungen, insbesondere Zusammensetzungen für Hochglanz-Decklacke, insbesondere für Klarlacke von Farblack-Klarlack-Verbundbeschichtungen.

[0002] Härtbare bzw. warmhärzbare Beschichtungszusammensetzungen sind auf dem Gebiet der Beschichtungen weit verbreitet, insbesondere für Decklacke im Bereich der Autolackierung und der technischen Lackierung. Basislack-Klarlack-Verbundbeschichtungen sind Decklacke, die außergewöhnliche Glanz-, Farbtiefe- und Abbildungsschärfewerte oder Metallic-Spezialeffekte bieten. In der Automobilindustrie wird von Basislack-Klarlack-Verbundbeschichtungen für Autokarosseriebleche ausgiebig Gebrauch gemacht. Damit der gewünschte visuelle Effekt auch erzielt wird, müssen einschichtige Decklacke und die Klarlacke von Farblack-Klarlack-Verbundbeschichtungen jedoch eine sehr hohe Klarheit und einen sehr hohen Glanz aufweisen. Bei derartigen Lacken ist zur Erzielung des gewünschten hohen Glanzes und der gewünschten hohen Abbildungsschärfe (DOI) ein geringes Maß an visuellen Fehlstellen an der Oberfläche des Überzugs erforderlich.

[0003] Da Fehler in den für diese Überzüge erforderlichen glatten, glänzenden Oberflächen so augenfällig sind, sind sie besonders anfällig gegenüber der sogenannten Umweltätzung, einer Art von Bewitterungsdegradation, die sich in Form von Flecken auf dem oder im Finish der Lackierung bemerkbar macht, die sich häufig nicht wegreiben lassen. Es hat sich als schwierig erwiesen, eine Vorhersage darüber zu treffen, wie groß die Beständigkeit einer Hochglanzlackierung oder einer Farblack-Klarlack-Verbundbeschichtung gegen Umweltätzung sein wird. Viele Beschichtungszusammensetzungen, die bei Verwendung in Außenanstrichfarben für ihre Standfestigkeit und/oder Witterungsbeständigkeit bekannt sind, wie z.B. feststoffreiche Einbrennlacke, in denen ein hydroxyfunktionelles Acrylpolymer mit einem Melamin-Formaldehyd-Harz vernetzt wird, liefern bei Verwendung in Hochglanzlacken, wie z.B. dem Klarlack einer Farblack-Klarlack-Verbundbeschichtung, nicht den gewünschten Grad an Beständigkeit gegen Umweltätzung. Während die von Aminoplastharz-Vernetzern, wie dem Melamin-Formaldehyd-Harz, mit hydroxyfunktionellen Harzen gebildeten Etherbindungen vom Standpunkt der Beständigkeit gegenüber Umweltätzung nicht wünschenswert sind, sind Aminoplastvernetzer aus anderen Gründen wünschenswert, beispielsweise da sie feststoffreiche Überzüge mit hervorragendem Aussehen liefern, die unter moderaten Bedingungen aushärten.

[0004] In letzter Zeit hat sich gezeigt, daß Autolackzusammensetzungen auf Basis von carbamatfunktionellen Acrylharzen gegenüber Schäden durch Umweltätzung beständiger sind. Härtbare Beschichtungszusammensetzungen, in denen carbamatfunktionelle Acrylharze zum Einsatz kommen, werden beispielsweise in den US-Patentschriften 5,356,699, 5,474,811, 5,552,497, 5,559,195, 5,605,965, 5,639,554, 5,639,828 und 5,726,246 beschrieben. Carbamatgruppen können bei moderaten Temperaturen mit Melamin-Formaldehyd-Harzen oder anderen Aminoplastharzen vernetzt werden. Diese Beschichtungszusammensetzungen nutzen somit viele der Vorteile von Aminoplastharzen, bilden aber gleichzeitig Überzüge, die gegenüber Degradation durch Umweltätzung beständig sind.

[0005] So werden beispielsweise in der US-PS 5,356,669 Verfahren zur Herstellung eines Acrylpolymer mit Carbamatfunktionalität beschrieben. Bei einem vorgeschlagenen Verfahren setzt man eine Acrylverbindung mit cyclischer Carbonatfunktionalität mit Ammoniak zu der Carbamatgruppe bzw. den Carbamatgruppen um. Man kann auch ein carbonatfunktionelles Monomer in ein carbamatfunktionelles Monomer umwandeln und dieses wiederum bei der Polymerisation des carbamatfunktionellen Acrylpolymer verwenden. Diese Syntheserouten zur Ausbildung der Carbamatfunktionalität weisen Vorteile auf. Nachteilig ist bei der Synthese unter Öffnung des Carbonatrings, daß bei der Reaktion auch eine Hydroxylgruppe entsteht, die dann mit einem Aminoplastvernetzer (wie in den herkömmlichen Einbrennzusammensetzungen) unter Ausbildung unerwünschter Etherbindungen reagieren kann.

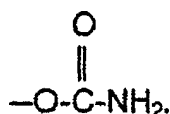
[0006] Andere zur Herstellung eines carbamatfunktionellen Acrylpolymer vorgeschlagene Methoden führen bzw. führen potentiell zu einem Acrylpolymer, das neben der gewünschten Carbamatfunktionalität auch Hydroxylfunktionalität aufweist. In der US-PS 5,553,497 wird ein Verfahren zur Umesterung einer hydroxyfunktionellen Acrylverbindung mit einer Carbamatverbindung zur Herstellung eines carbamatfunktionellen Acrylpolymer beschrieben. Auch in diesem Fall kann das Acrylpolymer wieder neben den Carbamatgruppen Hydroxylgruppen aufweisen, da zu erwarten ist, daß ein Teil der Hydroxylgruppen nicht umgesetzt bleibt. Bei einer anderen Synthese wird in der US-PS 5,552,497 durch gleichzeitige Polymerisation von hydroxyfunktionellem Acrylmonomer und Veresterung mit einem Alkylcarbamate, wie Methylcarbamate, ein carbamatfunktionelles Acrylpolymer hergestellt. Durch die gleichzeitige Polymerisation und Veresterung werden mit der Unverträglichkeit von

carbamatgruppenhaltigem Monomer in der Polymerisationsmischung und der unerwünschten Molekulargewichtszunahme bei der Umesterung eines vorher hergestellten hydroxyfunktionellen Acrylpolymer verbundene Probleme vermieden. Das Acrylpolymer kann jedoch Hydroxylgruppen aufweisen, wenn die Veresterungsreaktion nicht vollständig ist. Bei einer weiteren Methode zur Ausbildung von Carbamatfunktionalität setzt man eine Hydroxylgruppe mit HNCO, das durch thermische Zersetzung von Harnstoff erzeugt wird, um, wie in der US-PS 5,605,965 beschrieben. Wenn weniger als eine stöchiometrische Menge des HNCO abreagiert, bleibt am Acrylpolymer Hydroxylfunktionalität zurück.

[0007] Alle gerade beschriebenen Methoden kommen zwar zur Herstellung von Acrylpolymeren mit Carbamatgruppen in Betracht, jedoch können restliche Hydroxylgruppen mit Aminoplastvernetzern unerwünschte Etherbindungen ergeben. Es wäre daher wünschenswert, die Hydroxylfunktionalität gegenüber dem Aminoplastvernetzer reaktionsunfähig zu machen, so daß bei der Härtung des Acrylharzes nur die Carbamatgruppen Vernetzungen ausbilden, wodurch die Beständigkeit des gehärteten Überzugs gegenüber Umweltätzung maximiert wird.

Kurze Darstellung der Erfindung

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines prim.-carbamatfunktionellen Acrylpolymer für eine härtbare Beschichtungszusammensetzung, bei dem man alle Hydroxylgruppen eines Acrylharzes mit Hydroxylgruppen und primären Carbamatgruppen in neue Gruppen umwandelt, welche bei der Härtung einer das umgewandelte Acrylharz und einen Aminoplastvernetzer enthaltenden Beschichtungszusammensetzung nicht mit dem Aminoplastvernetzer reagieren. Durch die Umwandlung der Hydroxylgruppen wird die Reaktion der Hydroxylgruppen mit den Aminoplastvernetzern unter Ausbildung von Etherbindungen bei der Härtung des Überzugs verhindert. Somit ist die Aussage, daß die Gruppen aus der Umwandlung nicht mit dem Aminoplastvernetzer reagieren, so zu verstehen, daß die Gruppen unter den Bedingungen, unter denen die Reaktion mit Carbamatgruppen erfolgt, gegenüber dem Aminoplastvernetzer unreaktiv sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "primäre Carbamatgruppe" auf eine Gruppe der Struktur



[0009] Gegenstand der Erfindung ist ferner eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Beschichtungszusammensetzung und ein Gegenstand mit einem Substrat, auf dem sich ein gehärteter Überzug, der sich von einer erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung ableitet, befindet.

Nähere Beschreibung

[0010] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wandelt man in einem ersten Schritt die Hydroxylgruppen eines Acrylharzes mit Hydroxylgruppen und primären Carbamatgruppen in neue, gegenüber einem Aminoplastvernetzer unreaktive Gruppen um, insbesondere durch Umsetzung der Hydroxylgruppen mit einer Verbindung dafür; vereinigt in einem zweiten Schritt das Acrylharz mit den neuen Gruppen mit mindestens einem Aminoplastvernetzer, wobei man eine Beschichtungszusammensetzung erhält; und bringt die Beschichtungszusammensetzung auf ein Substrat auf und härtet die aufgebrauchte Überzugsschicht weitgehend ohne Ausbildung von Etherbindungen.

[0011] Das Acrylharz mit Hydroxylgruppen und primären Carbamatgruppen kann auf einer Reihe von Wegen hergestellt werden. Bei einem Verfahren zur Einführung von primärer Carbamatfunktionalität in ein Acrylpolymer setzt man zur Ausbildung der Carbamatgruppen eine Acrylverbindung mit cyclischer Carbonatfunktionalität mit Ammoniak um. Acrylpolymer mit cyclischer Carbonatfunktionalität sind an sich bekannt und werden beispielsweise in der US-PS 2,979,514 beschrieben. Bei der Ringöffnungsreaktion bildet sich auch eine Hydroxylgruppe in beta-Stellung zur primären Carbamatgruppe.

[0012] Man kann auch auf ähnliche Art und Weise ein carbonatfunktionelles Monomer in ein beta-hydroxy-prim.-carbamatfunktionelles Monomer umwandeln und dieses dann bei der Polymerisation des Acrylharzes mit Hydroxylgruppen und primären Carbamatgruppen verwenden. Außerdem kann man durch Umsetzung eines Monomers mit einer Oxirangruppe (bzw. Epoxidgruppe) mit CO₂ Carbonatfunktionalität erhalten. Hierbei arbeitet man bei einem beliebigen Druck von Normaldruck bis zu überkritischen CO₂-Drücken, vorzugsweise jedoch unter erhöhtem Druck (z.B. 60-150 psi). Die Reaktionstemperatur beträgt hierbei vorzugsweise

60-150°C. Als Katalysatoren eignen sich u.a. alle Katalysatoren, die einen Oxiranring aktivieren, wie z.B. ein tertiäres Amin oder quartäre Salze (z.B. Tetramethylammoniumbromid), Kombinationen von komplexen Organozinnhalogeniden und Alkylphosphoniumhalogeniden (z.B. $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$, Bu_3SnI , Bu_4PI und $(\text{CH}_3)_4\text{PI}$), Kaliumsalze (z.B. K_2CO_3 , KI), vorzugsweise in Kombination mit Kronenethern, Zinnocaoat, Calciumocaoat und dergleichen. Danach kann man die cyclische Carbonatgruppe wie oben beschrieben in eine Carbamatgruppe überführen. Wie im Fall eines carbonatfunktionellen Monomers kann die Umwandlung einer Oxirangruppe in eine Carbamatgruppe vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion durchgeführt werden. Beispiele für geeignete oxiranfunktionelle Monomere sind Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether. Ungesättigte Bindungen können ebenfalls in Carbamatgruppen überführt werden, indem man sie zunächst durch Umsetzung mit Peroxid in eine Epoxidgruppe, dann mit CO_2 in ein cyclisches Carbonat und dann mit Ammoniak oder einem primären Amin in das Carbamat überführt. Aufgrund der Reaktionsfreudigkeit der ethylenischen Ungesättigtheit der reaktiven Monomere sollte die Synthese der Carbamatfunktionalität nach der Polymerisation durchgeführt werden. Beispielsweise kann man eine ungesättigte Bindung in das Acrylpolymer einführen, indem man bei der Polymerisation Allylmethacrylat mitverwendet oder die Ungesättigtheit in das gebildete Acrylpolymer einführt, wie z.B. durch Umsetzung von Hydroxylgruppen des Polymers mit Isocyanatoethylmethacrylat.

[0013] Bei einem anderen Verfahren kann man eine hydroxyfunktionelle Acrylverbindung mit einer primären Alkylcarbamatsverbindung zu einem prim.-carbamatsfunktionellen Acrylpolymer umestern. Wenn nicht alle Hydroxylgruppen verestert werden, weist das Acrylpolymer auch Hydroxylgruppen auf. Zwar kann man durch Verwendung eines Überschusses der veresternden Carbamatverbindung in der Regel die Veresterungsreaktion bis zu vollständigem Umsatz treiben, aber die Verwendung von überschüssiger Carbamatverbindung könnte zu unerwünschten Nebenreaktionen führen und/oder die Entfernung des restlichen Überschusses der Carbamatverbindung nach Vervollständigung der Veresterung erforderlich machen. Daher verwendet man vorzugsweise keinen Überschuss an Carbamatverbindung, sondern lässt lieber einen Teil der Hydroxylgruppen zurück. Als Beispiele für primäre Alkylcarbamate, die für die Umesterung geeignet sind, sind u.a. Methylcarbamats, Ethylcarbamats, Propylcarbamats, Isopropylcarbamats, Butylcarbamats, 2-Ethylhexylcarbamats, Cyclohexylcarbamats, Phenylcarbamats, Hydroxypropylcarbamats, Hydroxyethylcarbamats usw. Die Umesterung kann mit einem Katalysator, wie beispielsweise metallorganischen Komplexen einschließlich Zinnverbindungen, wie Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnlaurat, Dibutylzinnacetat und Dibutylzinnmethoxid, Aluminiumverbindungen, wie Aluminiumisopropoxid, Zinkverbindungen und Titanaten, und stark sauren Katalysatoren, durchgeführt werden. Die Menge eines solchen Veresterungskatalysators kann im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Reaktanten, liegen. In der Regel liegt der Veresterungskatalysator in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die Reaktanten, vor.

[0014] In der US-PS 5,552,497 wird ein anderes Verfahren zur Herstellung eines Acrylharzes mit Hydroxylgruppen und primären Carbamatgruppen beschrieben. Die Polymerisation des Acrylpolymer wird mit einem hydroxyfunktionellen Monomer durchgeführt. Gleichzeitig wird die Hydroxylgruppe dieses Monomers durch Mitverwendung eines Alkylcarbamats, wie eines der oben beschriebenen, in der Reaktionsmischung verestert. Bei dem Versuch, die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz zu treiben, ergeben sich die gleichen Probleme, wie sie bereits für das gerade beschriebene Verfahren mit sequentieller Polymerisation und Veresterung diskutiert worden sind. Das resultierende Polymer enthält Hydroxylgruppen, wenn die Veresterung der Hydroxylgruppen nicht vollständig ist, und zwar unabhängig davon, ob dies auf einen stöchiometrischen Überschuss an Hydroxylgruppen oder auf die Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist. Wiederum kann man einen Umesterungskatalysator in Anteilen von etwa 0,05 bis etwa 5 Gewichtsprozent und vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die Reaktanten (bei denen es sich in diesem Fall um die Monomere handelt), verwendet werden. Der Umesterungskatalysator kann zu Beginn der Umsetzung in einem Guß zugegeben werden, wird aber vorzugsweise in zwei Portionen aufgeteilt, von denen die eine zu Beginn der Umsetzung und die andere nach Abschluß der Polymerisationsreaktion zugegeben wird.

[0015] Ein weiteres Beispiel für ein Verfahren zur Ausbildung von primärer Carbamatfunktionalität ist die Umsetzung einer Hydroxylgruppe mit HNCO , das durch thermische Zersetzung von Harnstoff erzeugt wird, wie in der US-PS 5,605,965 beschrieben. Wenn weniger als eine stöchiometrische Menge des HNCO abreagiert oder die Umsetzung nicht bis zum vollständigen Umsatz durchgeführt wird, bleibt am Acrylpolymer Hydroxylfunktionalität zurück.

[0016] Das Acrylharz hat vorzugsweise ein Molekulargewicht von 500 bis 1.000.000 und besonders bevorzugt von 1500 bis 50.000. Unter "Molekulargewicht" ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung das zahlenmittlere Molekulargewicht zu verstehen, das nach der GPC-Methode unter Verwendung eines Polystyrol-Standards bestimmt werden kann. Die eine primäre Carbamatgruppe tragende Monomereinheit kann etwa 10 bis

etwa 90 Gewichtsprozent des Acrylharzes ausmachen und macht vorzugsweise etwa 40 bis etwa 60 Gewichtsprozent des Acrylharzes aus.

[0017] Bei allen Verfahren, bei denen das Acrylharz mit Hydroxylgruppen und primären Carbamatgruppen aus einem hydroxyfunktionellen Acrylharz hergestellt wird, kann man das hydroxyfunktionelle Acrylharz durch Verwendung eines hydroxyfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers bei der Polymerisation des Acrylharzes herstellen. Beispiele für brauchbare hydroxyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Monomere sind Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, das Produkt der Umsetzung von Methacrylsäure mit Styroloxid usw. Bevorzugte Hydroxylmonomere sind Methacrylsäure- oder Acrylsäureester, in denen es sich bei dem die Hydroxylgruppe tragenden Alkoholteil der Verbindung um eine lineare oder verzweigte Hydroxyalkylgruppierung mit 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen handelt.

[0018] Das die Hydroxylgruppe, Carbamatgruppe, Epoxidgruppe, nicht polymerisierende Ungesättigtheit oder Carbonatgruppe tragende Monomer kann mit einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren polymerisiert werden. Derartige Monomere für die Copolymerisation sind an sich bekannt. Als Beispiele seien im einzelnen genannt: Alkylester von Acryl- oder Methacrylsäure, z.B. Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Amylacrylat, Amylmethacrylat, Isoamylacrylat, Isoamylmethacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Decylmethacrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Dodecylacrylat, Dodecylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, substituierte Cyclohexylacrylate und -methacrylate, 3,5,5-Trimethylhexylacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylmethacrylat, die entsprechenden, Maleinsäure-, Fumarsäure-, Crotonsäure-, Isocrotonsäure-, Vinylensäure- und Itaconsäureester und dergleichen sowie Vinylmonomere, wie ungesättigtes m-Tetramethylxylisocyanat, Styrol, t-Butylstyrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol und dergleichen. Beispiele für andere brauchbare polymerisierbare Comonomere sind Alkoxyethylacrylate und -methacrylate, Acryloxyacrylate und -methacrylate, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und Fumarsäure, ethylenisch ungesättigte tertiäre Aminoverbindungen, wie N,N'-Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin und Vinylpyrrolidin, und Verbindungen wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrolein und Methacrolein. In der Regel werden Kombinationen davon verwendet.

[0019] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wandelt man in einem Schritt die Hydroxylgruppen eines Acrylharzes mit Hydroxylgruppen und primären Carbamatgruppen in neue Gruppen um, vorzugsweise durch Umsetzung mit einer Substanz, die die Hydroxylgruppen in eine neue Gruppierung umwandelt, die bei der Härtung der Beschichtungszusammensetzung nicht mit dem Aminoplastvernetzer reagiert. Durch die Vermeidung von Etherbindungen, die durch Reaktion von Aminoplastvernetzern mit Hydroxylgruppen gebildet werden könnten, wird die Beständigkeit des gehärteten Überzugs gegenüber Umweltätzung verbessert. Außerdem wird im Fall von beta-Hydroxycarbamaten durch die Entfernung der beta-Hydroxylgruppe die Stabilität des Acrylharzes verbessert, da beta-Hydroxycarbamatgruppen unter bestimmten Bedingungen Ringschlußreaktionen eingehen können. Der Ringschluß könnte womöglich die vollständige Aushärtung der Beschichtungszusammensetzung verhindern.

[0020] Zur Umwandlung der Hydroxylgruppen in neue Gruppen kann man eine Reihe verschiedener Substanzen mit den Hydroxylgruppen des Acrylharzes mit Hydroxylgruppen und primären Carbamatgruppen umsetzen. Vorzugsweise wird die Substanz unter monofunktionellen Isocyanaten, Säureanhydriden difunktioneller Carbonsäuren, Säureanhydriden monofunktioneller Carbonsäuren, monofunktionellen Carbonsäuren, Alkylhalogeniden einschließlich Alkylchloriden und Kombinationen davon ausgewählt.

[0021] Die monofunktionellen Isocyanate können aromatisch, arylaliphatisch oder aliphatisch sein. Vorzugsweise enthält die monofunktionelle Isocyanatsubstanz eine monofunktionelle Isocyanatverbindung, bei der es sich um eine aliphatische Verbindung einschließlich cycloaliphatischer Verbindungen handelt. Die monofunktionelle Isocyanatverbindung kann andere, bei der Reaktion inerte Gruppen, wie Estergruppen oder Säuregruppen, enthalten. Beispiele für geeignete monofunktionelle Isocyanatverbindungen sind Butylisocyanat, Propylisocyanat, Octylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Isocyanatoessigsäurealkylester, wie Isocyanatoessigsäureethylester, und Kombinationen davon.

[0022] Bei Umsetzung der Hydroxylgruppen mit einem Säureanhydrid einer Monocarbonsäure oder einer Dicarbonsäure ist nicht zu erwarten, daß die verbleibende Säuregruppe bei der Härtungstemperatur für die Reaktion der Carbamatgruppen mit dem Aminoplastvernetzer in beträchtlichem Maße mit dem Aminoplastvernetzer reagiert. In jedem Fall würde die Reaktion nicht zu einer Ethergruppe führen. Beispiele für geeignete An-

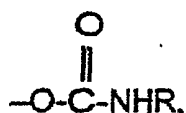
hydridverbindungen sind Essigsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Malonsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid und Kombinationen davon.

[0023] Die Hydroxylgruppen des Acrylharzes mit Hydroxylgruppen und primären Carbamatgruppen können auch mit monofunktionellen Säuren in einer Veresterungsreaktion umgesetzt werden. Beispiele für geeignete monofunktionelle Säuren sind Essigsäure, Buttersäure, Octansäure, Neosäuren (von denen viele im Handel von Exxon erhältlich sind) und Kombinationen davon. Die Hydroxylgruppen können auch mit Säurehalogeniden, vorzugsweise Säurechloriden, umgesetzt werden, wobei die Hydroxylgruppe verestert wird. Beispiele für geeignete Säurehalogenide sind Acetylchlorid, Propionylchlorid, Butyrylchlorid usw.

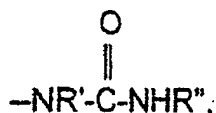
[0024] Bei einem anderen Verfahren zur Umwandlung der Hydroxylgruppen in neue Gruppen, die bei der Härtung der Beschichtungszusammensetzung mit dem Aminoplastvernetzer keine Etherbindung bilden, kann man das Acrylharz mit Hydroxylgruppen und primären Carbamatgruppen mit einem Halogenameisensäurealkylester, insbesondere einem Chlorameisensäurealkylester, umsetzen. Dabei bildet sich eine Estergruppe sowie HCl als Nebenprodukt. Beispiele für geeignete Halogenameisensäurealkylester sind Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäurepropylester und Kombinationen davon.

[0025] In einem weiteren Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Acrylharzreaktionsprodukt, das primäre Carbamatgruppen und aus der Umwandlung der Hydroxylgruppen hervorgegangene neue Gruppen enthält, mit mindestens einem Aminoplastvernetzer vereinigt, wobei man eine Beschichtungszusammensetzung erhält. Der Aminoplastvernetzer weist durchschnittlich mindestens zwei gegenüber dem Acrylharz reaktive Gruppen auf. Aminoplastvernetzer, unter denen hier auch Phenol-Formaldehyd-Addukte zu verstehen sind, sind durch aktive Methylol- oder Methylalkoxygruppen gekennzeichnet. Beispiele für bevorzugte Härterverbindungen sind Melamin-Formaldehyd-Harz (einschließlich monomerem oder polymerem Melaminharz und teil- oder vollalkyliertem Melaminharz), Harnstoffharze (z.B. Methylolharnstoffe, wie Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Alkoxyharnstoffe, wie butyliertes Harnstoff-Formaldehyd-Harz) und Harze mit einpolymerisierten Isobutoxymethylacrylamidgruppen. Bei dem Härter kann es sich um Kombinationen davon handeln. Kombinationen von Tris(alkoxycarbonylamino)triazin wie mit einem Melamin-Formaldehyd-Harz und/oder einem blockierten Isocyanathärter sind ebenfalls geeignet und wünschenswert.

[0026] Die Beschichtungszusammensetzung kann auch noch andere Substanzen mit Carbamat- oder Harnstoffgruppen enthalten. Erstens kann die Beschichtungszusammensetzung eine Komponente (a) mit mindestens einer Carbamatgruppe oder Harnstoffgruppe und einer Lacton- oder Hydroxycarbonsäuregruppierung enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "Carbamatgruppe" auf eine Gruppe der Struktur

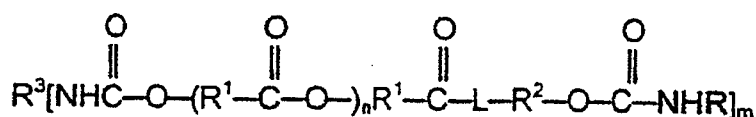


worin R für H oder Alkyl steht. Vorzugsweise steht R für H oder Alkyl mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt für H (primäres Carbamat). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "endständige Harnstoffgruppe" auf eine Gruppe der Struktur

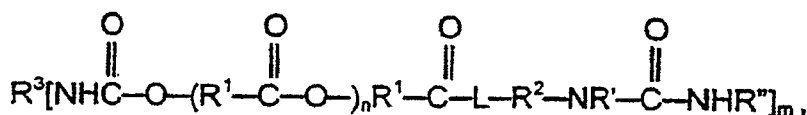


worin R' und R'' jeweils unabhängig voneinander für H oder Alkyl stehen oder gemeinsam eine heterocyclische Ringstruktur bilden. Vorzugsweise stehen R' und R'' jeweils unabhängig voneinander für H oder Alkyl mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen oder bilden gemeinsam eine Ethylenbrücke, und besonders bevorzugt stehen R' und R'' jeweils unabhängig voneinander für H. Die erfindungsgemäße endständige Harnstoffgruppe unterscheidet sich von Harnstoff-Brückengruppen, für die R'' von Alkyl verschieden wäre.

[0027] Bevorzugte Verbindungen (a) können durch die Strukturen



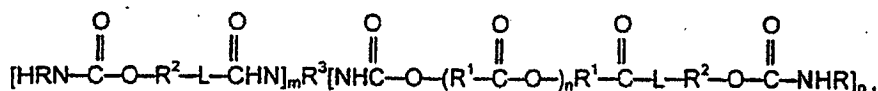
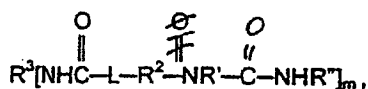
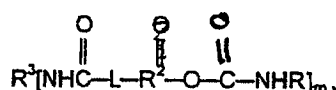
und



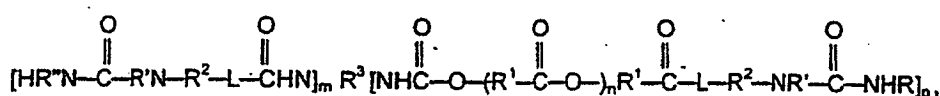
wiedergegeben werden, wobei R, R' und R'' die oben angegebene Bedeutung besitzen; R¹ für Alkylen oder Arylalkylen, vorzugsweise Alkylen und insbesondere Alkylen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen steht; R² für gegebenenfalls substituiertes Alkylen, vorzugsweise mit etwa 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen, steht; R³ für Alkylen (einschließlich Cycloalkylen), Alkylarylen, Arylen oder eine Struktur mit einem Cyanursäurering, einer Urethangruppe, einer Harnstoffgruppe, einer Carbodiimidgruppe, einer Biuretstruktur oder einer Allophanatgruppe, vorzugsweise Alkylen (einschließlich Cycloalkylen) oder eine Struktur mit einem Cyanursäurering, steht; n für 0 bis etwa 10, vorzugsweise 0 bis etwa 5, steht; m für 2 bis etwa 6, vorzugsweise 2 oder 3, steht; und L für O, NH oder NR⁴, worin R⁴ Alkyl, vorzugsweise Alkyl mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen, bedeutet, steht.

[0028] Die Verbindung (a) kann man nach einem Verfahren herstellen, bei dem man ein Lacton oder eine Hydroxycarbonsäure mit einer Verbindung mit einer Carbamatgruppe oder Harnstoffgruppe oder einer in eine Carbamatgruppe oder Harnstoffgruppe überführbaren Gruppe und, einer gegenüber dem Lacton bzw. der Hydroxycarbonsäure reaktiven Gruppe umsetzt. Im Fall einer in eine Carbamat- oder Harnstoffgruppe überführbare Gruppe kann die Überführung der Gruppe in die Carbamat- oder Harnstoffgruppe während oder nach der Umsetzung mit dem Lacton oder der Hydroxycarbonsäure erfolgen. Bei dem Verfahren zur Herstellung von Verbindung (a) kann man in einem weiteren Schritt ein hydroxyfunktionelles Produkt aus dem ersten Schritt mit einer Verbindung mit mindestens zwei Isocyanatgruppen umsetzen.

[0029] Die Beschichtungszusammensetzung kann eine Komponente (b) mit mindestens einer erfindungsgemäßen Carbamatgruppe oder endständigen Harnstoffgruppe und mindestens zwei Brückengruppen, bei denen es sich um Urethan oder Harnstoff handelt, enthalten. Bevorzugte Verbindungen (b) können durch eine der Strukturen



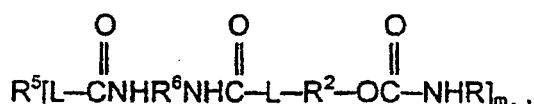
und



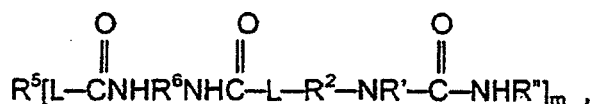
wiedergegeben werden, wobei R, R', R'', R², R³, L und m die oben angegebene Bedeutung besitzen; p für 1 bis 5, vorzugsweise 1 oder 2, steht und m+p gleich 2 bis 6, vorzugsweise etwa 3, ist. Vorzugsweise steht R³ für Alkylen (einschließlich Cycloalkylen), Alkylarylen, Arylen oder eine Struktur mit einem Cyanursäurering.

[0030] Die Verbindung (b) kann nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem man ein Polyisocyanat (b)(2) mit einer Verbindung (b)(1) mit einer Carbamatgruppe oder endständigen Harnstoffgruppe oder einer in eine Carbamatgruppe oder endständige Harnstoffgruppe überführbaren Gruppe sowie einer gegenüber Isocyanatfunktionalitäten reaktiven Gruppe umsetzt. Im Fall einer in Carbamat oder endständigen Harnstoff überführbaren Gruppe kann die Überführung in die Carbamatgruppe oder endständige Harnstoffgruppe zur Bildung der zweiten Komponente gleichzeitig mit oder nach der Umsetzung mit dem Polyisocyanat erfolgen.

[0031] Schließlich kann die Beschichtungszusammensetzung eine Komponente (c) mit mindestens zwei unter Carbamatgruppen, endständigen Harnstoffgruppen oder Kombinationen davon ausgewählten Gruppen und mindestens vier Urethan- oder Harnstoff-Brückengruppen enthalten. Bevorzugte Verbindungen (c) können durch eine der Strukturen



und



wiedergegeben werden, wobei R, R', R'', R², L und m die oben angegebene Bedeutung besitzen; R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander für Alkylen (einschließlich Cycloalkylen), vorzugsweise mit 1 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit etwa 5 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen, Alkylarylen oder Arylen stehen oder R⁶ für eine Struktur mit einem Cyanursäurering, einer Biuretstruktur oder einer Allophanatgruppe steht.

[0032] Die Verbindung (c) kann nach einer Synthese hergestellt werden, bei der man eine Verbindung (c)(1) mit einer Carbamatgruppe oder endständigen Harnstoffgruppe oder einer in eine Carbamatgruppe oder endständige Harnstoffgruppe überführbaren Gruppe sowie einer Isocyanatgruppe mit einer Verbindung (c)(2) mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatfunktionalitäten reaktiven Gruppen umsetzt. Wenn die Verbindung (c)(1) eine in eine Carbamatgruppe oder endständige Harnstoffgruppe überführbare Gruppe enthält, kann die Überführung in Carbamat- oder Harnstoffgruppe zur Bildung der Komponente (c) gleichzeitig mit oder nach Abschluß der Umsetzung mit der Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatfunktionalitäten reaktiven Gruppen erfolgen. Weitere Einzelheiten zu den Komponenten (a), (b) und (c) werden in der am 2. November 1998 eingereichten US-Patentanmeldung 09/184,195 beschrieben.

[0033] In der Beschichtungszusammensetzung kann man gegebenenfalls ein Lösungsmittel mitverwenden. Zwar kann die Beschichtungszusammensetzung beispielsweise in Form eines weitgehend festen Pulvers oder einer Dispersion eingesetzt werden, jedoch ist es häufig wünschenswert, daß die Zusammensetzung in weitgehend flüssigem Zustand vorliegt, was man durch den Einsatz eines Lösungsmittels erreichen kann. Im allgemeinen kann es sich bei dem Lösungsmittel um ein beliebiges organisches Lösungsmittel und/oder Wasser handeln. Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Lösungsmittel um ein polares organisches Lösungsmittel. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Lösungsmittel um ein polares aliphatisches Lösungsmittel oder ein polares aromatisches Lösungsmittel. Noch weiter bevorzugt handelt es sich bei dem Lösungsmittel um ein Keton, einen Ester, ein Acetat, ein aprotisches Amid, ein aprotisches Sulfoxid, ein aprotisches Amin oder eine Kombination aus beliebigen dieser Lösungsmittel. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Methylethylketon, Methylisobutylketon, m-Amylacetat, Ethylenglykolbutyletheracetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Xylol, N-Methylpyrrolidon, Mischungen aromatischer Kohlenwasserstoffe und Gemische davon. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser oder ein Gemisch aus Wasser mit geringen Mengen an Cosolventien.

[0034] Nach einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Lösungsmittel in der Beschichtungszusammensetzung in einer Menge von etwa 0,01 Gewichtsprozent bis etwa 99 Gewichtsprozent, vorzugsweise von etwa 10 Gewichtsprozent bis etwa 60 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt von etwa 30 Gewichtsprozent bis etwa 50 Gewichtsprozent vor.

[0035] Die bei der Ausübung der Erfindung verwendete Beschichtungszusammensetzung kann zur Beschleunigung der Härtingsreaktion einen Katalysator enthalten. Bei Verwendung von Aminoplastverbindungen, insbesondere von monomeren Melaminen, kann man beispielsweise zur Beschleunigung der Härtingsreaktion einen stark sauren Katalysator einsetzen. Zu derartigen Katalysatoren, die an sich gut bekannt sind, gehören beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Dinonylnaphthalindisulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, saures Phenylphosphat, Maleinsäuremonobutylester, Butylphosphat und Hydroxyphosphatester. Stark saure Katalysatoren sind häufig blockiert, z.B. mit einem Amin. Andere Katalysatoren, die sich zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eignen, sind u.a. Lewis-Säuren, Zinksalze und Zinnsalze.

[0036] In die Beschichtungszusammensetzung können auch zusätzliche Reagentien eingearbeitet werden, beispielsweise Tenside, Füllstoffe, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergiermittel, Haftvermittler, UV-Absorber, HALS-Verbindungen usw. Zwar sind derartige Additive an sich gut bekannt, jedoch muß man die Einsatzmenge genau bemessen, damit die Beschichtungseigenschaften nicht beeinträchtigt werden.

[0037] Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung wird vorzugsweise in einem Hochglanzlack und/oder als Klarlack einer Farblack-Klarlack-Verbundbeschichtung verwendet. Unter Hochglanzlacken sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Lacke mit einem 20°-Glanz (ASTM D523-89) oder einem DOI (ASTM E430-91) von mindestens 80 zu verstehen.

[0038] Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung als pigmentierter Hochglanzlack kann man als Pigment beliebige organische oder anorganische Verbindungen oder farbige Materialien, Füllstoffe, metallische oder andere anorganische plättchenförmige Materialien, wie z.B. Glimmer- oder Aluminiumplättchen, und andere Materialien dieser Art, die gemäß dem Stand der Technik in derartigen Beschichtungen normalerweise mitverwendet werden, verwenden. Pigmente und andere unlösliche teilchenförmige Verbindungen, wie z.B. Füllstoffe, werden in der Zusammensetzung für gewöhnlich in einer Menge von 1% bis 100%, bezogen auf das Feststoffgesamtwicht der Bindemittelkomponenten, verwendet (d.h. das Pigment-Bindemittel-Verhältnis beträgt 0,1 bis 1).

[0039] Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung als Klarlack einer Farblack-Klarlack-Verbundbeschichtung kann man eine beliebige aus einer ganzen Reihe von Typen pigmentierter Basislackzusammensetzungen verwenden, welche an sich gut bekannt sind und hier nicht näher erläutert zu werden brauchen. Als Polymere, die sich bekanntlich zur Verwendung in Basislackzusammensetzungen eignen, seien Acrylverbindungen, Vinylverbindungen, Polyurethane, Polycarbonate, Polyester, Alkyde und Polysiloxane genannt. Zu den bevorzugten Polymeren gehören Acrylverbindungen und Polyurethane. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Basislackzusammensetzung auch ein carbamatfunktionelles Acrylpolymer. Basislackpolymere können thermoplastisch sein, sind aber vorzugsweise vernetzbar und enthalten somit einen oder mehrere Typen vernetzbarer funktioneller Gruppen. Als Beispiele für derartige Gruppen seien Hydroxyl-, Isocyanat-, Amino-, Epoxid-, Acrylat-, Vinyl-, Silan- und Acetoacetatgruppen genannt. Diese Gruppen können so maskiert bzw. blockiert sein, daß sie erst unter den gewünschten Härtingsbedingungen, im allgemeinen bei erhöhten Temperaturen, entblockt werden und für die Vernetzungsreaktion zur Verfügung stehen. Als vernetzbare funktionelle Gruppen eignen sich u.a. Hydroxyl-, Epoxid-, Säure-, Anhydrid-, Silan- und Acetoacetatgruppen. Zu den bevorzugten vernetzbaren funktionellen Gruppen gehören Hydroxy- und Aminofunktionalitäten.

[0040] Basislackpolymere können selbstvernetzend sein oder einen separaten Vernetzer erfordern, welcher gegenüber den funktionellen Gruppen des Polymers reaktiv ist. Enthält das Polymer beispielsweise Hydroxyfunktionalitäten, so kann es sich bei dem Vernetzer um ein Aminoplastharz, Isocyanat und blockierte Isocyanate (einschließlich Isocyanuraten) sowie säure- oder anhydridfunktionelle Vernetzer handeln.

[0041] Die Beschichtungszusammensetzungen können nach einer Reihe von an sich wohlbekannten Methoden auf den Gegenstand aufgebracht werden. Dazu gehören u.a. Spritz-, Tauch-, Walzen-, Vorhangbeschichtung und dergleichen. Für Autokarosseriebleche ist die Spritzbeschichtung bevorzugt.

[0042] Die hier beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen werden vorzugsweise Bedingungen unterworfen, bei denen die Lackschichten aushärten. Zwar kommen verschiedene Härtingsmethoden in Betracht, jedoch ist die Warmhärtung bevorzugt. Dazu setzt man den lackierten Gegenstand im allgemeinen erhöhten Temperaturen aus, die hauptsächlich von Strahlungswärmequellen geliefert werden. Die Härtingstemperaturen variieren dabei je nach den jeweiligen in den Vernetzern verwendeten Blockierungsgruppen, liegen jedoch im allgemeinen im Bereich zwischen 90°C und 180°C. Die ersten erfindungsgemäßen Verbindungen sind schon bei verhältnismäßig niedrigen Härtingstemperaturen härtbar. So liegt die Härtingstemperatur für

ein blockiertes, sauer katalysiertes System nach einer bevorzugten Ausführungsform vorzugsweise zwischen 115°C und 150°C und besonders bevorzugt zwischen 115°C und 140°C. Für ein unblockiertes, sauer katalysiertes System liegt die Härtungstemperatur vorzugsweise zwischen 80°C und 100°C. Die Härtungszeit variiert je nach den jeweils eingesetzten Komponenten und physikalischen Parametern, wie z.B. der Dicke der Schichten. Typische Härtungszeiten liegen jedoch im Bereich von 15 bis 60 Minuten, für blockierte, sauer katalysierte Systeme bevorzugt bei 15-25 Minuten und für unblockierte, sauer katalysierte Systeme vorzugsweise bei 10-20 Minuten.

[0043] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Alle Teileangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

BEISPIELE Vergleichsbeispiel A

[0044] Eine Mischung von 824,5 Gewichtsteilen des cyclischen Carbonats von Glycidylmethacrylat (hergestellt durch Umsetzung von Glycidylmethacrylat mit Kohlendioxid unter Druck), 762,6 Gewichtsteilen 2-Ethylhexylacrylat und 129,8 Gewichtsteilen VAZO® 67 (von Dupont erhältlich) wurde über einen Zeitraum von 4 Stunden zu 995,3 Teilen refluxierendem Propylenglykolmonomethyletheracetat gegeben. Danach wurde eine Mischung von 76,4 Gewichtsteilen Propylenglykolmonomethyletheracetat und 24,3 Gewichtsteilen VAZO® 67 zugegeben. Dann wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 850,1 Gewichtsteilen Methanol versetzt. Danach wurde Ammoniakgas in die Reaktionsmischung geleitet, bis die Hydroxycarbamatbildung abgeschlossen war. Dann wurden überschüssiges Ammoniak und Methanol unter Vakuum abdestilliert. Der letztendliche nichtflüchtige Anteil für dieses Harz betrug 60 Gew.-%.

Beispiel 1

[0045] Eine Mischung von 1164 Gewichtsteilen des Harzes aus Vergleichsbeispiel A und 0,4 Gewichtsteilen Dibutylzinndilaurat wurde unter Inertatmosphäre auf 47°C erhitzt. Dann wurden 226 Gewichtsteile Cyclohexylisocyanat zugegeben. Nach Beendigung der Isocyanatzugabe wurde die Temperatur der Reaktionsmischung langsam auf 100°C erhöht. Nach Beendigung der Reaktion wurden 206,8 Gewichtsteile Propylenglykolmonomethyletheracetat und 10 Gewichtsteile n-Butanol zugegeben. Der letztendliche nichtflüchtige Anteil für dieses Harz betrug 60,1 Gew.-%.

Vergleichsbeispiel B

[0046] Eine Mischung von 549,6 Gewichtsteilen des cyclischen Carbonats von Glycidylmethacrylat (hergestellt durch Umsetzung von Glycidylmethacrylat mit Kohlendioxid unter Druck), 339,5 Gewichtsteilen 2-Ethylhexylacrylat, 322,5 Gewichtsteilen Styrol, 93,4 Gewichtsteilen 2-Ethylhexylmethacrylat, 342,9 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 131,7 Gewichtsteilen VAZO® 67 (von Dupont erhältlich) wurde über einen Zeitraum von 4 Stunden zu 995,3 Teilen refluxierendem Propylenglykolmonomethyletheracetat gegeben. Danach wurde eine Mischung von 77,6 Gewichtsteilen Propylenglykolmonomethyletheracetat und 24,7 Gewichtsteilen VAZO® 67 zugegeben. Dann wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 863 Gewichtsteilen Methanol versetzt. Danach wurde Ammoniakgas in die Reaktionsmischung geleitet, bis die Hydroxycarbamatbildung abgeschlossen war. Dann wurden überschüssiges Ammoniak und Methanol unter Vakuum abdestilliert. Der letztendliche nichtflüchtige Anteil für dieses Harz betrug 56,7 Gew.-%.

Beispiel 2

[0047] Eine Mischung von 1350 Gewichtsteilen des Harzes aus Vergleichsbeispiel B und 0,4 Gewichtsteilen Dibutylzinndilaurat wurde unter Inertatmosphäre auf 65°C erhitzt. Dann wurden 156,3 Gewichtsteile Cyclohexylisocyanat zugegeben. Nach Beendigung der Isocyanatzugabe wurde die Temperatur der Reaktionsmischung langsam auf 100°C erhöht. Nach Beendigung der Reaktion wurden 20 Gewichtsteile Propylenglykolmonomethyletheracetat und 10 Gewichtsteile n-Butanol zugegeben. Der letztendliche nichtflüchtige Anteil für dieses Harz betrug 62,8 Gew.-%.

Herstellung eines Additivharzes

[0048] Zur Herstellung eines Additivharzes für die Beurteilung der Beschichtungszusammensetzung werden 51,7 Gewichtsteile Hydroxypropylcarbamate und 48,3 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat in einem Gemisch aus Propylenglykolmonomethyletheracetat und Amylacetat im Gewichtsverhältnis 50:50 mit Dibutylzinndilaurat als Katalysator nach der Verfahrensweise gemäß US-PS 5,373,069 (ohne den Reaktanten 2-Ethyl-1,3-he-

xandiol) miteinander zur Reaktion gebracht. Das Endprodukt hat einen nichtflüchtigen Anteil von 65,4 Gew.-%.

Beurteilung der Beschichtungszusammensetzung

[0049] Gemäß den Angaben in der folgenden Tabelle wurden Klarlackzusammensetzungen mit den Harzen gemäß den Beispielen 1 und 2 und den Vergleichsbeispielen A und B hergestellt. Zur Beurteilung der Klarlackzusammensetzungen wurden grundierte Bleche mit einem schwarzen Basislack und dann naß-in-naß mit einer der Klarlackzusammensetzungen versehen. Die lackierten Bleche wurden durch 30 Minuten Brennen bei 120°C gehärtet. Die gehärteten Klarlackfilme waren etwa 1,8 bis 2,0 Millizoll (45,7 bis 50,8 µm) dick. Die lackierten Bleche wurden einer 14 Wochen dauernden Freibewitterungsprüfung in einem Umweltätzungsprüfprogramm in Jacksonville, FL, USA, unterzogen. Das Ausmaß der Umweltätzung wurde auf einer Skala von 1 bis 10 bewertet, wobei 1 keine oder nur geringe Filmschäden und 10 starke Filmschäden bedeutet.

TABELLE VON KLARLACKZUSAMMENSETZUNGSBEISPIELEN

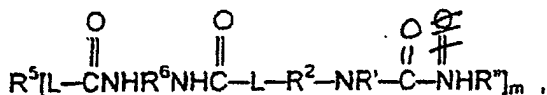
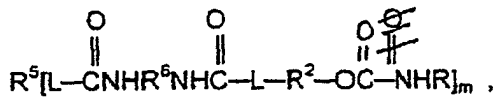
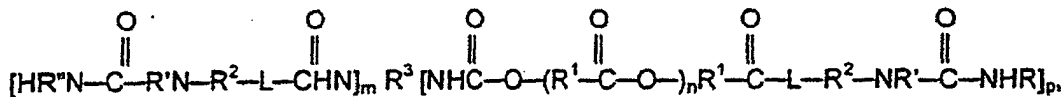
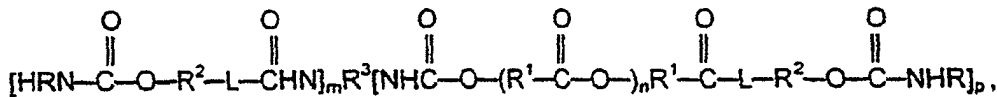
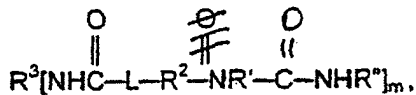
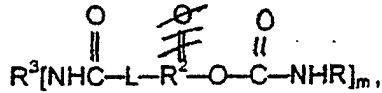
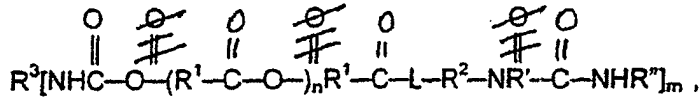
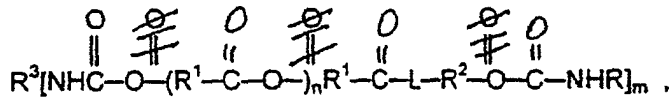
	Beispiel 3	Vergleichs- beispiel C	Beispiel 4	Vergleichs- beispiel D	Beispiel 5	Vergleichs- beispiel E	Beispiel 6	Vergleichs- beispiel F
Harz aus Beispiel 1	132,1	--	--	--	132,1	--	97,9	--
Harz aus Vergl.-Bsp. A	--	132,3	--	--	--	122,4	--	98,0
Harz aus Beispiel 2	--	--	107,3	--	--	--	--	--
Harz aus Vergl.-Bsp. B	--	--	--	118,8	--	--	--	--
Additivharz	--	--	21,5	21,5	--	--	28,2	28,2
Hexamethoxymethyliertes Melamin	15,5	15,5	13,5	13,5	21,5	21,5	17,7	17,7
Additivpaket ¹	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4
Ätznote, 14 Wochen, Jacksonville	7	9	3	5	7	9 (matt)	5	7 (matt)

1. Eine Mischung von 4,2 Gewichtsteilen eines Lichtschutzmittelpakets, 4 Gewichtsteilen eines blockierten Sulfonsäurekatalysators und 0,2 Gewichtsteilen eines Rheologieadditivs und 15 Gewichtsteilen Alkohol-, Keton- und Acetat-Lösungsmitteln.

[0050] Die Erfindung wurde anhand von bevorzugten Ausführungsformen näher erläutert.

Patentansprüche

1. Verfahren, bei dem man:
 - (a) ein Acrylharz mit Hydroxylgruppen und primären Carbamatgruppen bereitstellt,
 - (b) die Hydroxylgruppen des Acrylharzes in neue Gruppen umwandelt,
 - (c) das Acrylharz aus Schritt (b) mit den neuen Gruppen mit mindestens einem Aminoplastvernetzer vereinigt, wobei man eine Beschichtungszusammensetzung erhält, und
 - (d) die Beschichtungszusammensetzung auf ein Substrat aufbringt und die aufgebrachte Überzugsschicht härtet, wobei man auf dem Substrat einen gehärteten Überzug erhält;
 bei dem die in Schritt (b) gebildeten neuen Gruppen bei der Härtung gemäß Schritt (d) nicht mit dem Aminoplastvernetzer reagieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das in Schritt (a) bereitgestellte Acrylharz durch Umsetzung eines Acrylharzes mit cyclischer Carbonatfunktionalität mit Ammoniak hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das in Schritt (a) bereitgestellte Acrylharz durch eine Polymerisationsreaktion unter Verwendung eines α -hydroxycarbamatfunktionellen Monomers hergestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das in Schritt (a) bereitgestellte Acrylharz durch Umesterung eines hydroxyfunktionellen Acrylharzes mit einer Alkylcarbammatverbindung hergestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Alkylcarbammatverbindung aus der Gruppe bestehend aus Methylcarbammat, Ethylcarbammat, Propylcarbammat, Isopropylcarbammat, Butylcarbammat, 2-Ethylhexylcarbammat, Cyclohexylcarbammat, Phenylcarbammat, Hydroxypropylcarbammat und Hydroxyethylcarbammat ausgewählt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das in Schritt (a) bereitgestellte Acrylharz durch eine Polymerisationsreaktion unter Verwendung eines Monomers mit einer Hydroxylgruppe und gleichzeitige Umesterung der Hydroxylgruppe mit einem Alkylcarbammat hergestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das in Schritt (a) bereitgestellte Acrylharz durch Umsetzung eines hydroxyfunktionellen Acrylharzes mit HNCO hergestellt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man Schritt (b) durchführt, indem man das Acrylharz mit einer Substanz aus der Gruppe bestehend aus monofunktionellen Isocyanaten, Säureanhydriden difunktioneller Carbonsäuren, Säureanhydriden monofunktioneller Carbonsäuren, monofunktionellen Carbonsäuren, Alkylhalogeniden, Alkylchloriden und Kombinationen davon umsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Substanz ein monofunktionelles Isocyanat umfaßt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Substanz Butylisocyanat umfaßt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem Aminoplastvernetzer gemäß Schritt (c) um ein Melamin-Formaldehyd-Harz handelt.
12. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Beschichtungszusammensetzung gemäß Schritt (c) ferner eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen mit den Strukturen



und Mischungen davon enthält, wobei R für H oder Alkyl steht; R' und R'' jeweils unabhängig voneinander für H oder Alkyl stehen oder gemeinsam eine heterocyclische Ringstruktur bilden; R² für Alkylen oder substituiertes Alkylen steht; R¹, R³, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Alkylen, Cycloalkylen oder Arylalkylen stehen oder R³, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Arylen oder eine Struktur mit einem Cyanursäurering, einer Urethangruppe, einer Harnstoffgruppe, einer Carbodiimidgruppe, einer Biuretstruktur oder einer Allophanatgruppe stehen; n für 0 bis etwa 10 steht; m für 2 bis etwa 6 steht und L für O, NH oder NR⁴, worin R⁴ Alkyl bedeutet, steht; p für 1 bis 5 steht und m + p gleich 2 bis 6 ist; R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander für Alkylen, Cycloalkylen, Alkylarylen oder Arylen stehen oder R⁶ für eine Struktur mit einem Cyanursäurering, einer Biuretstruktur oder einer Allophanatgruppe steht.

13. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Substrat gemäß Schritt (d) aus der Gruppe bestehend aus Metall- und Kunststoffsubstraten ausgewählt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei der Beschichtungszusammensetzung gemäß Schritt (c) um eine Decklackzusammensetzung handelt.

15. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei der Beschichtungszusammensetzung gemäß Schritt (c) um eine Klarlackzusammensetzung handelt.

16. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem gehärteten Überzug gemäß Schritt (d) um einen Hochglanzüberzug handelt.

17. Nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellter Überzug.

18. Beschichtungszusammensetzung, enthaltend:

- (a) ein Acrylharz mit primären Carbamatgruppen und mindestens einer anderen Art von Gruppen, welche durch Umwandlung von Hydroxylgruppen gebildet worden ist, und
 - (b) einen Aminoplastvernetzer;
- bei der die neuen Gruppen unter Bedingungen zur Umsetzung der primären Carbamatgruppen mit dem Aminoplastvernetzer nicht mit dem Aminoplastvernetzer reagieren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen