



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 06 074 T2** 2006.06.29

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 463 782 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 06 074.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/32976**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 773 768.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/060025**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.10.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **24.07.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.10.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.09.2005**

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

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 201/02** (2006.01)  
**C08G 18/32** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**43816**                      **10.01.2002**                      **US**

(73) Patentinhaber:

**BASF Corp., Southfield, Mich., US**

(74) Vertreter:

**Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**GRANDHEE, Sunitha, Novi, US**

(54) Bezeichnung: **HYDROXYL- UND CARBAMAT-FUNKTIONELLE HARZE**

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 Harze für organische Beschichtungen mit Hydroxyl- oder Carbamatfunktionalität und insbesondere Beschichtungszusammensetzungen, die die hydroxyl- oder carbamatfunktionellen Harze und andere Harze mit gegenüber den Hydroxyl- und Carbamatgruppen reaktiven Gruppen enthalten.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Härtbare bzw. warmhärtbare 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 liefern. 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 in der Regel eine sehr hohe Klarheit und einen sehr hohen Glanz aufweisen. Des weiteren müssen sie die Klarheit und den Glanz unter Einwirkung von Umwelteinflüssen über lange Zeiträume aufrechterhalten.

**[0003]** Klarlackzusammensetzungen, die als außenliegender Automobillack verwendet werden, sind gegenüber Schäden anfällig, die durch zahlreiche Elemente verursacht werden können. Dazu gehören durch Umweltverschmutzung verursachte Niederschläge, Exposition gegenüber von der Sonne emittierter ultravioletter Strahlung, Exposition gegenüber hoher relativer Feuchte bei hohen Temperaturen und durch den Aufprall von kleinen, harten Objekten verursachte Defekte, die zu Abplatzungen führen. Als Umweltätzung bezeichnet man eine Art von Expositionsdegradation, die sich in Form von Flecken auf dem oder im Finish der Lackierung bemerkbar macht, die sich häufig nicht wegreiben lassen.

**[0004]** Bei der Formulierung werden Harze für Beschichtungszusammensetzungen zur Bereitstellung von wünschenswerten Eigenschaften, die mit der Struktur des Harzes zusammenhängen, ausgewählt. Da die meisten Harze gehärtet werden müssen, bevor sie optimale Beschichtungseigenschaften entwickeln, ist bei der Formulierung in der Regel der Zusatz eines Vernetzungsmittels oder -harzes zur Beschichtungszusammensetzung notwendig. Das Vernetzungsmittel enthält im allgemeinen reaktive funktionelle Gruppen, die mit den funktionellen Gruppen des Beschichtungsharzes reagieren. In vielen Fällen ist es vorteilhaft, Vernetzungsharze bereitzustellen, die mit dem Beschichtungsharz verträglich sind und eine möglichst hohe Funktionalität aufweisen. Derartige Vernetzer können in verhältnismäßig kleinen Mengen verwendet werden, ohne die Beschichtungseigenschaften der Zusammensetzung zu beeinträchtigen.

**[0005]** Beschichtungszusammensetzungen auf Basis von carbamatfunktionellen Harzen und Amino-plast-Vernetzern sind als Autodecklacke wünschenswert, da sie hervorragende Eigenschaften in Bezug auf Dauerhaftigkeit, Härte, Glanz, Optik und Beständigkeit gegen Umweltätzung aufweisen. Als solche eignen sie sich sehr gut zur Verwendung als Klarlackschicht, die in einer Farblack-Klarlack-Verbundbeschichtung über einer Basislackschicht aufgebracht wird. Insbesondere für Härte und Ätzung ist es wünschenswert, Beschichtungszusammensetzungen mit einer geeigneten Menge vernetzbarer Stellen bereitzustellen. Des weiteren helfen Moleküle mit Hydroxylfunktionalität im allgemeinen bei der Förderung der Zwischenschichthaftung.

**[0006]** Es wäre wünschenswert, die Vernetzungsdichte derartiger Zusammensetzungen durch Zusatz eines Harzes mit Hydroxyl- oder Carbamatfunktionalität und verhältnismäßig kleinem Äquivalentgewicht zu verbessern. Es wäre ferner wünschenswert, ein derartiges Vernetzungsharz durch Umsetzung eines hydroxylfunktionellen Amins mit einem Isocyanat unter milden Reaktionsbedingungen bereitzustellen. Die vorliegende Erfindung stellt eine derartige Lösung bereit.

## KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

**[0007]** Beschichtungszusammensetzungen enthalten hydroxyl- oder carbamatfunktionelle Harze mit verhältnismäßig kleinem Äquivalentgewicht. Die Harze basieren auf einem Harnstoff- und Hydroxylgruppen enthaltenden Polyolkern, der durch Umsetzung eines Polyisocyanats, vorzugsweise eines Triisocyanats, mit einem aminofunktionellen Polyol, vorzugsweise einem Polyol mit einer Aminogruppe und zwei oder mehr Hydroxylgruppen, erhalten wird. Der Polyolkern kann durch Umsetzung des anfänglichen Polyolkerns mit einer Verbindung mit einer Carboxylgruppe und zwei oder mehr Hydroxylgruppen zu einem Dendrimer der ersten Generation oder einer höheren Generation oder einer hyperververzigten Struktur weiter verlängert werden.

**[0008]** Gemäß einer Ausgestaltung wird der hydroxylfunktionelle Polyolkern in Kombination mit mindestens einer zweiten Komponente, die gegenüber den Hydroxylgruppen reaktive funktionelle Gruppen enthält, als Additiv oder Harz in Beschichtungszusammensetzungen verwendet. Gemäß einer anderen Ausgestaltung werden die Polyolkerne nach einem Verfahren einer Reihe von Verfahren zu carbamatfunktionellen Harzen carbamoyliert. Es werden Beschichtungszusammensetzungen bereitgestellt, die die carbamatfunktionellen Harze und mindestens eine zweite Komponente, die gegenüber den carbamatfunktionellen Gruppen des Harzes reaktive funktionelle Gruppen enthält, enthalten.

#### NÄHERE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0009]** Gegenstand der Erfindung ist nach einer Ausführungsform, eine Beschichtungszusammensetzung, die eine hydroxylfunktionelle Komponente und eine Komponente mit mehreren gegenüber den Hydroxylgruppen der hydroxylfunktionellen Komponente reaktiven Gruppen enthält. Bei der hydroxylfunktionellen Komponente handelt es sich um ein Umsetzungsprodukt von einem Polyisocyanat mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen und einer reaktiven Verbindung mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen und einer Aminogruppe. Vorzugsweise weist die reaktive Verbindung drei Hydroxylgruppen auf. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polyisocyanat drei oder mehr Isocyanatgruppen. Bei Umsetzung eines Triisocyanats mit einer reaktiven Verbindung mit drei Hydroxylgruppen enthält das Umsetzungsprodukt drei interne Harnstoffbindungen und neun Hydroxylgruppen.

**[0010]** Bei der zur Herstellung der hydroxyfunktionellen Komponente bzw. des hydroxyfunktionellen Harzes gemäß der Erfindung verwendeten Polyisocyanatverbindung kann es sich um ein beliebiges organisches Isocyanat mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen handeln. So ist beispielsweise eine Reihe von Diisocyanatverbindungen bekannt, von denen viele im Handel erhältlich sind. Zu den Diisocyanatverbindungen, die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Carboxyharzes geeignet sind, gehören u.a. 1,11-Diisocyanatoundecan, 1,12-Diisocyanatododecan, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan, Hexamethylen-diisocyanat, 1,2-Bis(isocyanatomethyl)cyclobutan, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Hexahydro-2,4-diisocyanatotoluol und/oder Hexahydro-2,6-diisocyanatotoluol, 1-Isocyanato-2-isocyanatomethylcyclopentan, 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und 1-Isocyanato-4(3)-isocyanatomethyl-1-methylcyclohexan.

**[0011]** Andere geeignete Diisocyanate sind u.a. aromatische Diisocyanate, wie u.a. Tetramethyl-1,3-xylylen-diisocyanat und/oder Tetramethyl-1,4-xylylen-diisocyanat, 1,3- und/oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluoldiisocyanat, 2,4- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,5-Diisocyanatonaphthalin und p-Xylylendiisocyanat. Es können auch Mischungen der obigen Diisocyanate sowie Mischungen von Diisocyanaten mit den nachstehend beschriebenen Triisocyanaten verwendet werden.

**[0012]** Geeignet sind auch Diisocyanate mit Modifizierungsgruppen, wie Biuret-, Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat- und/oder Carbodiimidgruppen, so lange sie zwei oder mehr Isocyanatgruppen enthalten.

**[0013]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyisocyanatverbindung drei Isocyanatgruppen. Eine zweckmäßige Quelle von triisocyanatfunktionellen Verbindungen ist das bekannte Isocyanuratderivat von Dissocyanaten. Isocyanuratderivate von Diisocyanaten sind durch Umsetzung des Diisocyanats zusammen mit einem geeigneten Trimerisierungskatalysator erhältlich. Dabei erhält man ein Isocyanuratderivat, das einen Isocyanuratkern mit seitenständigen organischen Ketten, die durch drei Isocyanatgruppen terminiert sind, enthält. Einige Isocyanatderivate von Diisocyanaten sind im Handel erhältlich. Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem verwendeten Diisocyanat um das Isocyanurat von Isophorondiisocyanat. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform verwendet man das Isocyanurat von Hexamethylen-diisocyanat.

**[0014]** Die reaktive Verbindung enthält eine Aminogruppe, die entweder primär oder sekundär ist. Sie enthält ferner mindestens zwei Hydroxylgruppen, vorzugsweise primäre Hydroxylgruppen. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die reaktive Verbindung eine primäre Aminogruppe und drei primäre Hydroxylgruppen. Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der reaktiven Verbindung um Trimethylolaminomethan.

**[0015]** Die erfindungsgemäßen hydroxylfunktionellen Komponenten können unter milden Bedingungen durch Vereinigen der Polyisocyanatverbindung mit der reaktiven Verbindung, vorzugsweise ohne Katalysator, hergestellt werden. Aminogruppen reagieren bekanntlich viel schneller mit Isocyanaten als Hydroxylgruppen. Bei

den erfindungsgemäßen Syntheseverfahren wird dieser Unterschied in der Reaktionskinetik zur Herstellung verhältnismäßig sauberer Umsetzungsprodukte ausgenutzt. Durch sorgfältige Wahl der Reaktionsbedingungen kann eine unerwünschte Polymerisation oder Prepolymerbildung zwischen Hydroxylgruppe und Isocyanatgruppe vermieden werden. Beispielsweise bilden sich bei Vereinigung von stöchiometrisch äquivalenten Mengen von Polyisocyanat und reaktiver Aminopolyolverbindung als überwiegende Verknüpfung Harnstoffgruppen, die aus der kinetisch begünstigten Reaktion des Isocyanats mit dem Amin hervorgehen. Alternativ dazu kann man nach einer bevorzugten Ausführungsform die Polyisocyanatverbindung zu der sowohl Aminogruppen als auch Hydroxylgruppen enthaltenden reaktiven Verbindung tropfen. Wiederum bilden sich wegen der im Vergleich zu Hydroxylgruppen viel schnelleren Reaktion von Aminogruppen mit Isocyanat als überwiegende Verknüpfung Harnstoffgruppen.

**[0016]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform setzt man eine Triisocyanatverbindung mit einer Trihydroxylaminoverbindung zu einem nonafunktionellen Hydroxylharz um. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man ein Isocyanurat eines organischen Diisocyanats mit Trimethylolaminomethan zu den erfindungsgemäßen hydroxylfunktionellen Komponenten um.

**[0017]** Die Beschichtungszusammensetzung enthält ferner mindestens eine zweite Komponente mit gegenüber den Hydroxylgruppen der hydroxylfunktionellen Komponente reaktiven funktionellen Gruppen. Derartige Gruppen sind u.a. Alkylol- und Alkoxyalkylgruppen von Aminoplasten, Isocyanatgruppen, blockierte Isocyanatgruppen, Anhydridgruppen und Epoxidgruppen.

**[0018]** Aminoplaste erhält man aus der Umsetzung von Formaldehyd mit einem Amin oder Amid. Die gängigsten Amine sind Melamin, Harnstoff oder Benzoguanamin, welche auch bevorzugt sind. In Betracht kommen jedoch auch Kondensate mit anderen Aminen; beispielsweise Aldehydkondensate von Glykoluril, die ein hochschmelzendes kristallines Produkt ergeben, das zur Verwendung in Pulverlacken geeignet ist. Der gängigste Aldehyd ist zwar Formaldehyd, aber man kann auch andere Aldehyde verwenden, wie Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Benzaldehyd.

**[0019]** Der Aminoplast enthält Alkylolgruppen, die vorzugsweise zur Modifizierung des Ansprechens auf die Härtung zumindest teilweise mit einem Alkohol verethert sind. Hierfür kann man einen beliebigen einwertigen Alkohol einsetzen, u.a. Methanol, Ethanol, Butanol, Isobutanol und Hexanol.

**[0020]** Vorzugsweise handelt es sich bei den verwendeten Aminoplasten um Melamin-, Harnstoff- oder Benzoguanamin-Formaldehyd-Kondensate, die mit einem Alkohol mit eins bis vier Kohlenstoffatomen verethert sind.

**[0021]** Andere als zweite Komponente der Beschichtungszusammensetzung geeignete Vernetzungsmittel sind Polyisocyanate. Bei dem Polyisocyanat-Vernetzungsmittel kann es sich um ein vollständig verkapptes Polyisocyanat, das praktisch keine freien Isocyanatgruppen enthält, handeln, oder es kann freie Isocyanatfunktionalität enthalten. Freie Isocyanatgruppen erlauben eine Härtung der Zusammensetzung bei Temperaturen bis hinab zu Umgebungstemperatur. Wenn das Vernetzungsmittel freie Isocyanatgruppen enthält, handelt es sich bei der Beschichtungszusammensetzung zwecks Aufrechterhaltung der Lagerstabilität vorzugsweise um eine Zweikomponenten-Zusammensetzung (wobei eine Komponente das Vernetzungsmittel enthält und die andere das hydroxylfunktionelle Polymer enthält).

**[0022]** Das Polyisocyanat kann aliphatisch oder aromatisch oder gemischt aliphatisch-aromatisch sein. Diisocyanate sind bevorzugt, wenngleich höhere Polysiocyanate anstelle von oder in Kombination mit Diisocyanaten verwendet werden können.

**[0023]** Beispiele für geeignete aliphatische Diisocyanate sind geradkettige aliphatische Diisocyanate, wie 1,4-Tetramethyldiisocyanat und 1,6-Hexamethyldiisocyanat. In Betracht kommen auch cycloaliphatische Diisocyanate. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat und 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat). Beispiele für aromatische Diisocyanate sind p-Phenyldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und 2,4- oder 2,6-Toluoldiisocyanat. Beispiele für geeignete höhere Polyisocyanate sind Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, 1,2,4-benzoltriisocyanat und Polymethylenpolyphenylisocyanat. In Betracht kommen auch Biurete und Isocyanurate von Diisocyanaten sowie Mischungen davon, wie das Isocyanurat von Hexamethyldiisocyanat, das Biuret von Hexamethyldiisocyanat und das Isocyanurat von Isophorondiisocyanat.

**[0024]** Man kann auch Isocyanatprepolymere verwenden, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Polyisocyanaten mit Polyolen, wie Neopentylglykol und Trimethylolpropan, oder mit polymeren Polyolen, wie Polycy-

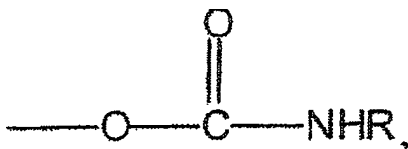
prolactondiolen und -triolen oder Polyalkylenoxiden (NCO/OH-Äquivalentverhältnis größer eins).

**[0025]** Als Verkappungsmittel für das verkappte Polyisocyanat-Vernetzungsmittel in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann man eine beliebige aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkoholverbindung oder phenolische Verbindung verwenden, u.a. beispielsweise niedere aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol und n-Butanol, cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclohexanol, aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol, und phenolische Verbindungen, wie Phenol selbst und substituierte Phenole, bei denen die Substituenten die Beschichtungsarbeiten nicht stören, wie Kresol und Nitrophenol. Als Verkappungsmittel kommen auch Glykolether in Betracht. Geeignete Glykolether sind u.a. Ethylenglykolbutylether, Diethylenglykolbutylether, Ethylenglykolmethylether und Propylenglykolmethylether. Andere geeignete Verkappungsmittel sind u.a. Oxime, wie Methylethylketoxim, Acetonoxim und Cyclohexanoxim, Lactame, wie epsilon-Caprolactam, und Amine, wie Dibutylamin.

**[0026]** Als zweite Komponente kann man auch Epoxidharze sowie carboxylterminierte Polyester, carboxylfunktionelle Acrylpolymere und Polymere von Anhydriden verwenden.

**[0027]** Gemäß einer anderen Ausgestaltung werden durch Addition von Carbamatgruppen an die oben beschriebenen hydroxyfunktionellen Komponenten carbamatfunktionelle Harze hergestellt.

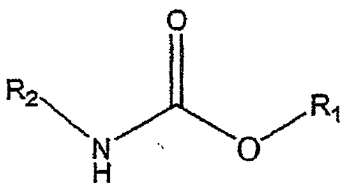
**[0028]** Die Begriffe „Carbamatgruppe“, „carbamatfunktionell“ und dergleichen beziehen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf eine Gruppe mit der Struktur:



worin R für H oder Alkyl, vorzugsweise für H oder Alkyl mit 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für H oder Alkyl mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen und noch weiter bevorzugt für H steht. Wenn R für H steht, wird die Carbamatgruppe hier als primäre Carbamatgruppe bezeichnet.

**[0029]** Die erfindungsgemäßen carbamatfunktionellen Harze sind aus den hydroxyfunktionellen Komponenten nach einer Reihe von Verfahrensweisen erhältlich. Nach einer Ausführungsform kann man den Polyolkern direkt carbamoylieren, entweder durch Direktcarbamylierung oder Umcarbamylierung oder durch Umsetzung der hydroxyfunktionellen Komponente mit einer Verbindung, die sowohl eine Isocyanatgruppe (oder eine andere funktionelle Gruppe, die mit Hydroxyl reagiert) als auch eine Carbamatgruppe enthält. Nach einer anderen Ausführungsform kann man eine Carbamatgruppe an die hydroxyfunktionelle Komponente addieren, indem man zunächst die hydroxyfunktionelle Komponente in einem Schritt oder einer Reihe von Schritten gemäß nachstehender Beschreibung kettenverlängert und dann an das resultierende hydroxyfunktionelle Zwischenprodukt eine Carbamatgruppe addiert, wie nach den oben erwähnten Verfahrensweisen.

**[0030]** Die Addition einer Carbamatgruppe an die hydroxyfunktionelle Komponente kann durch Umsetzung mit einer Carbamatverbindung erfolgen. Nach einer Ausführungsform handelt es sich bei der Carbamatverbindung um Cyansäure, die durch die gut bekannte Reaktion der thermischen Zersetzung von Harnstoff oder nach anderen Verfahren zugänglich ist, wie in den US-Patentschriften 4,389,386 oder 4,364,913 beschrieben. Nach einer anderen Ausführungsform handelt es sich bei der Carbamatverbindung um eine Verbindung mit einer Carbamatgruppe. Bei dieser Ausführungsform wird angenommen, daß es sich bei der Reaktion zwischen der hydroxyfunktionellen Komponente und der Carbamatverbindung um eine Umesterung zwischen den Hydroxylgruppen der hydroxyfunktionellen Komponente und dem Carbamatester der Carbamatverbindung handelt. Bei der Carbamatverbindung kann es sich um eine beliebige Verbindung mit einer Carbamatgruppe, die mit den Hydroxylgruppen des zweiten Zwischenprodukts eine Umesterungsreaktion eingehen kann, handeln. Hierzu gehören u.a. Methylcarbamate, Butylcarbamate, Propylcarbamate, 2-Ethylhexylcarbamate, Cyclohexylcarbamate, Phenylcarbamate, Hydroxypropylcarbamate, Hydroxyethylcarbamate und dergleichen. Brauchbare Carbamatverbindungen können durch die folgende Formel charakterisiert werden:



worin  $R_1$  für substituiertes oder nicht substituiertes Alkyl (vorzugsweise mit 1–8 Kohlenstoffatomen) steht und  $R_2$  für H, für substituiertes oder nicht substituiertes Alkyl (vorzugsweise mit 1–8 Kohlenstoffatomen) für substituiertes oder nicht substituiertes Cycloalkyl (vorzugsweise mit 6–10 Kohlenstoffatomen) oder für substituiertes oder nicht substituiertes Aryl (vorzugsweise mit 6–10 Kohlenstoffatomen) steht. Vorzugsweise steht  $R_2$  für H.

**[0031]** Die Umesterungsreaktion zwischen der Hydroxylkomponente und der Carbamatverbindung kann unter typischen Umesterungsbedingungen, z.B. bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 150°C, mit Umesterungskatalysatoren, wie Calciumoctoat, Metallhydroxiden (z.B. KOH), Metallen der Gruppe I oder II (z.B. Na, Li) oder Metallcarbonaten (z.B.  $K_2CO_3$ ) durchgeführt werden. Deren Wirksamkeit kann durch Verwendung in Kombination mit Kronenethern, Metalloxiden (z.B. Dibutylzinnoxid), Metallalkoxiden (z.B.  $NaOCH_3$ ,  $Al(OC_3H_7)_3$ ), Metallcarbonsäuresalzen (z.B. Zinn(II)-octoat, Calciumoctoat), Protonensäuren (z.B.  $H_2SO_4$ ),  $MgCO_3$  oder  $Ph_4SbI$  gesteigert werden. Man kann die Umsetzung auch bei Raumtemperatur mit einem polymergetragerten Katalysator, wie z.B. Amberlyst-15® (Rohm & Haas), durchführen, wie es von R. Anand, Synthetic Communications, 24 (19), 2743–47 (1994), beschrieben wird, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0032]** Nach einer anderen Ausführungsform umfaßt die Carbamatverbindung ein Molekül mit einer Isocyanatgruppe und einer Carbamatgruppe. Ein derartiges Molekül kann man beispielsweise herstellen, indem man ein organisches Diisocyanat mit einer difunktionellen Verbindung, die neben einer Carbamatgruppe eine reaktive Hydroxyl- oder Aminogruppe enthält, umsetzt. Bei dem difunktionellen Molekül kann es sich beispielsweise um ein Hydroxycarbamat handeln, bei dem es sich um das an sich gut bekannte Umsetzungsprodukt von Ammoniak oder einem primären Amin mit einem Alkylencarbonat handelt.

**[0033]** Zu den Diisocyanaten, die zur Umsetzung mit der difunktionellen Verbindung zur Carbamatverbindung geeignet sind, gehören u.a. aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate, wie 1,11-Diisocyanatoundecan, 1,12-Diisocyanatododecan, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan, Hexamethylen-diisocyanat (HMDI), 1,2-Bis(isocyanatomethyl)cyclobutan, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Hexahydro-2,4-diisocyanatotoluol und/oder Hexahydro-2,6-diisocyanatotoluol, 1-Isocyanato-2-isocyanatomethylcyclopentan, 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und 1-Isocyanato-4(3)-isocyanatomethyl-1-methylcyclohexan.

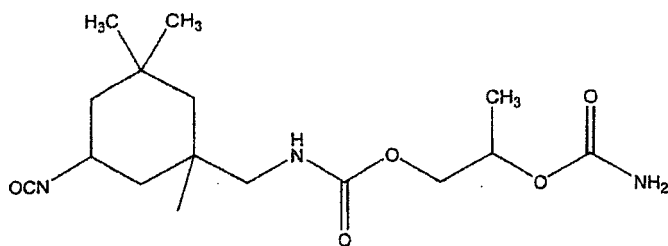
**[0034]** In Betracht kommen auch aromatische Diisocyanate, wie u.a. Tetramethyl-1,3-xylylendiisocyanat und/oder Tetramethyl-1,4-xylylendiisocyanat, 1,3- und/oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluoldiisocyanat, 2,4- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,5-Diisocyanatonaphthalin, p-Xylylendiisocyanat und Mischungen davon.

**[0035]** Geeignet sind auch Diisocyanate mit Modifizierungsgruppen, wie Biuret-, Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat- und/oder Carbodiimidgruppen, so lange sie zwei oder mehr Isocyanatgruppen enthalten.

**[0036]** Zur Herstellung der Carbamatverbindung kann man eine der Isocyanatgruppen des Diisocyanats durch Umsetzung mit der difunktionellen Verbindung in eine Carbamatgruppe umwandeln. Zur Erleichterung der Umsetzung nur einer Isocyanatgruppe verwendet man vorzugsweise eine Diisocyanatverbindung mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität. In dieser Situation wird eines der Isocyanate bevorzugt mit der difunktionellen Verbindung reagieren.

**[0037]** Beispiele für Diisocyanate mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität sind u.a. 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (das auch unter der Bezeichnung Isophorondiisocyanat bekannt ist), 1-Isocyanato-2-isocyanatomethylcyclopentan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, 2,3-Toluoldiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat. Nach einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man Isophorondiisocyanat.

**[0038]** Bei einer derartigen Umsetzung erhält man eine Verbindung mit einer Isocyanatgruppe und einer Carbamatgruppe. Zur Veranschaulichung kann im Fall von Isophorondiisocyanat als Diisocyanat und einem Umsetzungsprodukt von Ammoniak und Propylencarbonat als difunktionellem Molekül ein Isomer der Carbamatverbindung durch die idealisierte Struktur



wiedergegeben werden. Die idealisierte Struktur veranschaulicht die bevorzugte Reaktion der difunktionellen Verbindung mit dem primären Isocyanat des Isophorondiisocyanats. Das tatsächliche Produkt einer derartigen Reaktion enthält statistisch etwas an dem sekundären Isocyanat substituiertes Produkt sowie disubstituiertes Diisocyanat und etwas nicht umgesetztes Diisocyanat. Das Produkt kann dann mit dem zweiten Zwischenprodukt zu dem erfindungsgemäßen Harz umgesetzt werden.

**[0039]** Eine andere Möglichkeit zur Addition einer Carbamatgruppe an erfindungsgemäße hydroxyfunktionelle Komponenten besteht in einer Kettenverlängerung mit einer Reihe von Schritten gefolgt von der Addition einer Carbamatgruppe an eine hydroxyfunktionelle Gruppe der kettenverlängerten Verbindung nach Verfahren, wie sie oben beschrieben worden sind. So kann man beispielsweise zur Herstellung von erfindungsgemäßen carbamatfunktionellen Harzen das Kernpolyol, das das Umsetzungsprodukt von Polyisocyanat und aminofunktionellem Polyol umfaßt, mit einer Polycarbonsäure oder einem Polycarbonsäureanhydrid zu einem Carboxylzwischenprodukt mit einer Esterbindung und einer freien Carboxylgruppe umsetzen.

**[0040]** Als Polycarbonsäure oder Polycarbonsäureanhydrid bevorzugt sind cyclische Carbonsäureanhydride. Anhydride sind für diesen Schritt vorteilhaft, da die ringöffnende Veresterung schneller verläuft als die Reaktion der restlichen Hydroxylgruppen des Kernpolyols mit der durch die Ringöffnungsreaktion freigesetzten Carboxylgruppe. Infolgedessen handelt es sich bei dem Carboxylzwischenprodukt um einen Säurehalbester mit wenig Polymerisation oder Polyesterbildung.

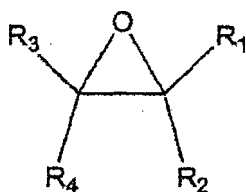
**[0041]** Geeignete Anhydride sind u.a. Anhydride von Dicarbonsäuren mit Carboxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen. Die Anhydride können aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein. Beispiele hierfür sind u.a. Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid und Trimellitsäureanhydrid. Andere Anhydride, die im Rahmen der Erfindung verwendet werden können, sind u.a. Adipinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Malonsäureanhydrid und dergleichen.

**[0042]** Die Umsetzung der Polycarbonsäure oder des Polycarbonsäureanhydrids mit dem Kernpolyol führt zur Bildung eines ersten Zwischenprodukts, das Carboxylfunktionalität aufweist und einige primäre und sekundäre Hydroxylgruppen, die sich aus jeglichen nicht umgesetzten Hydroxylgruppen des Kernpolyols ergeben, enthalten kann.

**[0043]** Die Stöchiometrie wird so gewählt, daß mindestens eine primäre Hydroxylgruppe des Kernpolyols mit der Polycarbonsäure oder dem Polycarbonsäureanhydrid reagiert. Vorzugsweise bringt man mindestens zwei Hydroxylgruppen des Kernpolyols zur Reaktion. Nach einigen Ausführungsformen wird das Molverhältnis von Hydroxylgruppen des Kernpolyols zu Carboxylgruppen der Polycarbonsäure oder des Polycarbonsäureanhydrids so gewählt, daß im wesentlichen alle Hydroxylgruppen des Kernpolyols verestert werden.

**[0044]** Das erste Zwischenprodukt, das Esterbindungen und mindestens eine Carboxylgruppe enthält und gegebenenfalls primäre oder sekundäre Hydroxylgruppen aufweist, wie oben angemerkt, wird als nächstes mit einer Verbindung mit einer Epoxidgruppe zu einem zweiten Zwischenprodukt mit einer auf einer epoxidgruppenhaltigen Verbindung basierenden Kettenverlängerung umgesetzt.

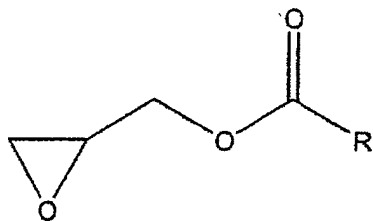
**[0045]** Bei der Ausübung der vorliegenden Erfindung können verschiedenste epoxidgruppenhaltige Verbindungen verwendet werden. Epoxide sind an sich gut bekannt und können durch die folgende allgemeine Formel charakterisiert werden:



worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff (mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste  $R_1$ - $R_4$  von Wasserstoff verschieden ist) oder einen organischen Rest, der polymer oder nicht-polymer sein kann, ungesättigt sein kann und/oder Heteroatome enthalten kann, stehen oder einer der Reste  $R_1$  oder  $R_2$  gemeinsam mit einem der Reste  $R_3$  oder  $R_4$  einen cyclischen Ring bilden kann, der ungesättigt sein kann und/oder Heteroatome enthalten kann.

**[0046]** Geeignete Epoxide sind aus monofunktionellen Alkoholen, z.B. Butanol und Hexanol, durch Umsetzung mit einem Epihalogenhydrin (z.B. Epichlorhydrin) oder durch Umsetzung einer Allylgruppe mit Peroxid erhältlich. So kann man beispielsweise zur Herstellung eines Monoepoxids einen Monoalkohol oder eine Monosäure mit einem Epohalogenhydrin oder eine einfach ungesättigte Verbindung mit Peroxid umsetzen.

**[0047]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Epoxid um ein Monoepoxid, vorzugsweise einen Epoxyester, der auch unter der Bezeichnung Glycidylester bekannt ist. Zur Herstellung von Glycidylestern kann man eine monofunktionelle Carbonsäure (z.B. Octansäure, Benzoesäure, Benzylsäure, Cyclohexancarbonsäure) unter an sich gut bekannten Bedingungen mit einem Epihalogenhydrin (z.B. Epichlorhydrin) umsetzen. Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der zur Herstellung der Glycidylester verwendeten monofunktionellen Carbonsäure um eine verzweigte Neosäure, wie u.a. Neodecansäure oder Neononansäure. Glycidylester sind im Handel z.B. unter der Bezeichnung Cardura® E von Shell Oil Company, Glydextx® N-10 von Exxon oder Araldite® PT910 von Ciba-Geigy erhältlich. Glycidylester können durch die folgende Formel beschrieben werden:



worin R für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis etwa 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt etwa 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen steht. Diese Kohlenwasserstoffgruppe kann substituiert sein, wie an sich bekannt ist.

**[0048]** Eine weitere brauchbare Klasse von Monoepoxiden sind die Glycidylether. Zur Herstellung von Glycidylethern kann man monofunktionelle Alkohole (z.B. n-Butanol, Propanol, 2-Ethylhexanol, Dodecanol, Phenol, Kresol, Cyclohexanol, Benzylalkohol) mit einem Epihalogenhydrin (z.B. Epichlorhydrin) umsetzen. Brauchbare Glycidylether sind u.a. der Glycidylether von 2-Ethylhexanol, der Glycidylether von Dodecanol, der Glycidylether von Phenol und dergleichen. Diese Verbindungen sind im Handel unter der Erisys®-Produktfamilie von CVC Specialties erhältlich.

**[0049]** Die Umsetzung der Epoxidverbindung mit dem Carboxylfunktionskern wird vorzugsweise ohne Katalysator durchgeführt. In diesem Fall reagiert die Epoxidgruppe der epoxidgruppenhaltigen Verbindung schneller mit der Carboxylgruppe als mit jeglichen primären oder sekundären Hydroxylgruppen, die am ersten Zwischenprodukt vorliegen können. Daher erhält man eine relativ saubere Kettenverlängerung unter Bildung eines zweiten Zwischenprodukts, das aus der Ringöffnung des Epoxids resultierende sekundäre Hydroxylgruppen sowie jegliche primären oder sekundären Hydroxylgruppen, die bei der Bildung des ersten Zwischenprodukts oben nicht umgesetzt blieben, enthält.

**[0050]** Vorzugsweise wird die epoxidgruppenhaltige Verbindung in einem Molverhältnis von etwa 1:1 in bezug auf Carboxylgruppen des Carboxylfunktionskerns zur Reaktion gebracht. Wenn jedoch im Endprodukt Carboxylgruppen erwünscht sind (beispielsweise zum Versalzen mit Aminen zur Bereitstellung einer wasserdispergierbaren Beschichtung), kann man einen Überschuß an carboxylfunktionellem erstem Zwischenprodukt verwenden.



**[0051]** Im nächsten Schritt der Herstellung des erfindungsgemäßen Harzes werden an das zweite Zwischenprodukt Carbamatgruppen addiert. Wie oben erörtert, enthält das zweite Zwischenprodukt zumindest sekundäre Hydroxylgruppen, die aus der Ringöffnung der epoxidgruppenhaltigen Verbindung resultieren. Sie kann auch primäre und sekundäre Hydroxylgruppen am Kern enthalten, wenn weniger als ein Moläquivalent Polycarboxylverbindung zur Umsetzung mit dem Kernpolyol verwendet wurde.

**[0052]** Alternativ dazu können die erfindungsgemäßen hydroxyl- oder carbamatfunktionellen Harze auf einem aus der oben beschriebenen hydroxylfunktionellen Komponente hergestellten hypervverzweigten Polyol basieren.

**[0053]** Zur Herstellung hypervverzweigter Polyole setzt man zunächst eine erste Verbindung mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen (die hier durch die hydroxylfunktionelle Komponente repräsentiert wird) und eine zweite Verbindung mit einer Carboxylgruppe und zwei oder mehr Hydroxylgruppen um. Die erste und die zweite Verbindung können zu einem hypervverzweigten Polyol der ersten Generation umgesetzt werden. Alternativ dazu kann man die zweite Verbindung mit dem hypervverzweigten Polyol der ersten Generation zu einer zweiten Generation und gegebenenfalls nachfolgenden Generationen umsetzen. Vorzugsweise verwendet man als hypervverzweigten Kern des erfindungsgemäßen carbamatfunktionellen Harzes ein hypervverzweigtes Polyol der ersten Generation oder der zweiten Generation.

**[0054]** Bei der zweiten Verbindung, die zur Herstellung des hypervverzweigten Polyols verwendet wird, kann es sich um eine monofunktionelle Carbonsäure mit mindestens zwei Hydroxylgruppen handeln. Beispiele hierfür sind u.a.  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)propionsäure (Dimethylolpropionsäure),  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)buttersäure,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tris(hydroxymethyl)essigsäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)valeriansäure,  $\alpha,\alpha$ -Bis(hydroxyethyl)propionsäure oder  $\alpha$ -Phenylcarbonsäuren mit mindestens zwei direkt am Phenylring stehenden Hydroxylgruppen (phenolischen Hydroxylgruppen), wie 3,5-Dihydroxybenzoesäure.

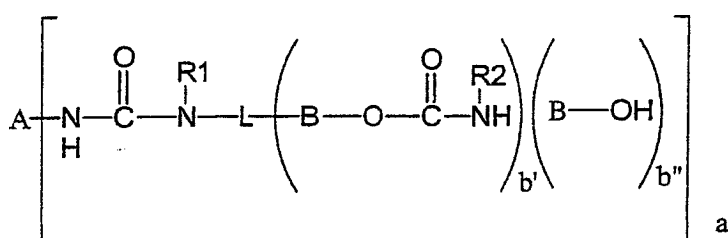
**[0055]** Zur Herstellung der hypervverzweigten Polyole kann man die erste Verbindung und die zweite Verbindung unter Veresterungsbedingungen umsetzen. Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 0 bis 300°C, vorzugsweise 50 bis 280°C und ganz besonders bevorzugt 100 bis 250°C.

**[0056]** Zur Herstellung eines Zwischenprodukts der ersten Generation setzt man die erste Verbindung und die zweite Verbindung in einem Moläquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen der ersten Verbindung zu Carboxylgruppen der zweiten Verbindung von zwischen etwa 1:2 und etwa 2:1 um. Vorzugsweise beträgt das Äquivalentverhältnis etwa 1:1,5 bis etwa 1,5:1 und noch weiter bevorzugt etwa 1:1,2 bis etwa 1,2:1.

**[0057]** Die Funktionalität und Polydispersität des Zwischenprodukts der ersten Generation und jeder nachfolgenden Generation hängt vom Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen der Reaktanten in jedem Schritt ab. Die Funktionalität des hypervverzweigten Polyols, ob es nun der ersten Generation oder einer nachfolgenden Generation angehört, sollte sich auf vier Hydroxylgruppen oder mehr belaufen. Brauchbar sind hypervverzweigte Polyole mit einer breiten Palette von Polydispersitäten. Vorzugsweise beträgt die Polydispersität weniger als etwa 2,5, vorzugsweise weniger als etwa 2,0 und ganz besonders bevorzugt weniger als etwa 1,8.

**[0058]** Die hypervverzweigten hydroxylfunktionellen Komponenten können in den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen in Kombination mit mindestens einer anderen Komponente, die gegenüber Hydroxylgruppen reaktive funktionelle Gruppen aufweist, verwendet werden. Alternativ dazu kann man das hypervverzweigte Polyol nach einer der oben beschriebenen Verfahrensweisen in ein carbamatfunktionelles Harz umwandeln.

**[0059]** Gemäß einer Ausgestaltung können die Harnstoffgruppen enthaltenden und nach den oben beschriebenen Verfahrensweisen hergestellten carbamat- oder hydroxylfunktionellen Harze durch die folgende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



worin A für einen organischen Rest steht; L für eine Brückengruppe aus einem oder mehreren Atomen mit Ausnahme von Wasserstoff steht; B für eine Brückengruppe aus einem oder mehreren Atomen mit Ausnahme von Wasserstoff steht, die mit L identisch oder von L verschieden sein kann; a größer gleich 2 ist und die Summe von b' und b" 2 oder mehr beträgt und R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkylgruppen, Arylgruppen, substituierte Alkylgruppen oder substituierte Arylgruppen stehen. Wenn b' für null steht, gibt die Formel hydroxylfunktionelle Harze wieder. Wenn das Harz entweder teilweise (b" größer null) oder vollständig (b" gleich null) mit Carbamatgruppen substituiert ist.

**[0060]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist a gleich 3 und die Summe von b' + b" ebenfalls gleich 3. Dies entspricht der durch Umsetzung einer Triisocyanatverbindung mit einem Aminopolyol mit drei Hydroxylgruppen und nachfolgende Addition einer Carbamatgruppe gemäß obiger Beschreibung gebildeten Struktur. Nach einer bevorzugten Ausführungsform stehen die Brückengruppen L und B beide für Alkylengruppen mit etwa vier Kohlenstoffatomen oder weniger. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform stehen die Brückengruppen L und B beide für Methylengruppen. Dies repräsentiert eine Struktur, die sich aus der Umsetzung einer Polyisocyanatverbindung mit einem aliphatischen Aminopolyol und gegebenenfalls nachfolgender direkter Addition einer Carbamatgruppe an die resultierenden Hydroxylgruppen ergibt. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform stehen L und B beide für Methylen, ist a gleich 3 und die Summe von b' und b" gleich 3.

**[0061]** Carbamatfunktionelle Harze werden aus erfindungsgemäßen hydroxylfunktionellen Harzen durch Addition einer Carbamatgruppe hergestellt. Wenn alle Hydroxylgruppen der hydroxylfunktionellen Komponente in Carbamatgruppen umgewandelt sind, ist b" in der obigen allgemeinen Formel gleich 0. Man kann aber auch carbamatfunktionelle Harze herstellen, die teilweise hydroxylfunktionell sind. Dies wird in der allgemeinen Formel reflektiert, wenn b" größer als null ist. Im allgemeinen kann man die relative Carbamat- und Hydroxylfunktionalität der Harze entsprechend den gewünschten Eigenschaften der Beschichtungszusammensetzungen optimieren.

**[0062]** Nach einer anderen Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen carbamatfunktionellen Harze durch Kettenverlängerung eines anfänglichen Polyolkerns gemäß obiger Beschreibung hergestellt. Hierbei gibt die Brückengruppe B in der allgemeinen Formel die durch die Kettenverlängerung oder Reihe von Kettenverlängerungsschritten gebildete organische Gruppe wieder. Wenn beispielsweise bei der Kettenverlängerung zumindest die Polyolkomponente mit einem Anhydrid oder einer Dicarbonsäure umgesetzt wird, enthält die Brückengruppe B zumindest Esterbindungen. Im allgemeinen gibt B jede Brückengruppe wieder, die sich aus der Kettenverlängerung ergibt, wie die durch sequentielle Kettenverlängerung mit Dicarbonsäure und Epoxidgruppe gemäß obigen Ausführungen gebildeten Gruppen.

**[0063]** Zur Herstellung von festkörperreichen Beschichtungszusammensetzungen kann man das erfindungsgemäße carbamatfunktionelle Harz (A) mit einer Verbindung (B) mit mehreren gegenüber den Carbamatgruppen des carbamatfunktionellen Harzes reaktiven funktionellen Gruppen vereinigen. Derartige reaktive Gruppen sind u.a. Siloxan-, Silan- und Anhydridgruppen sowie aktive Alkylol- oder Alkoxyalkylgruppen von Aminoplast-Vernetzern oder anderen Verbindungen, wie Phenol-Formaldehyd-Addukten.

**[0064]** Beispiele für Verbindungen (B) sind u.a. 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), N-Methylolacrylamid-Emulsionen, Isobutoxymethylacrylamid-Emulsionen, Polyanhydride (z.B. Polybernsteinsäureanhydrid) und Siloxane oder Silane (z.B. Dimethyldimethoxysilan). Bevorzugt sind insbesondere Aminoplastharze, wie Melamin-Formaldehyd-Harz oder Harnstoff-Formaldehyd-Harz. Bevorzugt sind auch Aminoplastharze, in denen eines oder mehrere der Aminostickstoffatome mit einer Carbamatgruppe substituiert ist bzw. sind, zur Verwendung bei einem Verfahren mit einer Härtungstemperatur unter 150°C gemäß der US-PS 5,300,328.

**[0065]** Zur Verwendung als Komponente B in den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen geeignete Aminoplastharze können hochalkylierte oder teilalkylierte Aminoharze aus der Umsetzung eines Amins mit einem Aldehyd sein. Bevorzugt sind Aminoharze, bei denen es sich um Umsetzungsprodukte von Aminen, wie Harnstoff oder Melamin, mit einem Aldehyd, wie Formaldehyd, handelt.

**[0066]** Nach einer anderen Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen ferner andere warmhärtbare Harze als die erfindungsgemäßen hydroxyl- oder carbamatfunktionellen Harze und die zweiten Komponenten gemäß obiger Beschreibung enthalten. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Zusammensetzungen ferner ein carbamatfunktionelles Acrylharz. Carbamatfunktio-

nelle Harze sind bekanntlich zur Verwendung in Klarlackzusammensetzungen geeignet. Sie enthalten mehrere carbamatfunktionelle Gruppen an einer Acrylhauptkette. Die Carbamatgruppen werden durch Umcarbamylierung eines hydroxyfunktionellen Harzes nach der Polymerisation von Acrylmonomeren in das Harz eingeführt und können auch aus Acrylmonomeren mit carbamatfunktionellen Gruppen hergestellt werden. Derartige carbamatfunktionelle Acrylharze werden beispielsweise in der US-PS 5,605,965 von Rehfuß et al. beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0067]** Bei dieser Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen zwei carbamatfunktionelle Harze und mindestens eine Verbindung mit mehreren gegenüber den Carbamatgruppen reaktiven funktionellen Gruppen enthalten. Sofern das carbamatfunktionelle Harz vorhanden ist, macht es zwischen etwa 5 und etwa 95 Gew.-% des gesamten Carbamatharzes in der Zusammensetzung aus.

**[0068]** In der bei der Ausübung der vorliegenden Erfindung verwendeten Beschichtungszusammensetzung kann man gegebenenfalls ein Lösungsmittel verwenden. Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung kann ohne Lösungsmittel appliziert werden, jedoch ist es häufig wünschenswert, in der Beschichtungszusammensetzung auch noch ein Lösungsmittel zu verwenden. Dieses Lösungsmittel sollte sowohl in bezug auf das (die) carbamatfunktionelle(n) Harz(e) oder das (die) hydroxyfunktionelle(n) Harz(e) als auch die Komponente (B) als Lösungsmittel wirken. Im allgemeinen kann es sich bei dem Lösungsmittel je nach den Löslichkeitseigenschaften der Komponenten (A) und (B) 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 oder ein aprotisches Amin. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise unter anderem Methylethylketon, Methylisobutylketon, Amylacetat, Ethylenglykol-butyletheracetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Xylol, N-Methylpyrrolidon oder Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und wäßrigen Cosolventien.

**[0069]** Die bei der Ausübung der Erfindung verwendete Beschichtungszusammensetzung kann zur Beschleunigung der Härtingsreaktion außerdem auch noch einen Katalysator enthalten. Bei Verwendung von Aminoplastverbindungen, insbesondere monomeren Melaminen, als Komponente (B) 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. Andere Katalysatoren, die sich zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eignen, sind u.a. Lewis-Säuren, Zinksalze und Zinnsalze.

**[0070]** In die Beschichtungszusammensetzung können auch zusätzliche Reagentien eingearbeitet werden, beispielsweise Tenside, Füllstoffe, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergiermittel, Haftvermittler, UV-Absorber, HALS-Verbindungen usw. Zwar sind die Reagentien an sich gut bekannt, jedoch muß man die Einsatzmenge genau bemessen, damit die Beschichtungseigenschaften nicht beeinträchtigt werden.

**[0071]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können unpigmentiert sein oder ferner beliebige einer Reihe von an sich gut bekannten Pigmenten enthalten. Hierzu gehören anorganische Pigmente, wie u.a. Titandioxid und Eisenoxid, sowie organische Pigmente. In Betracht kommen auch Metallpigmente sowie Farbeffektpigmente, die bei Betrachtung aus verschiedenen Winkeln ihren Farbton zu ändern scheinen. Die Pigmentierungshöhe von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird nach an sich bekannten Techniken so gewählt, daß sich in den Beschichtungen ein gewünschter Farbeffekt einstellt.

**[0072]** Beschichtungszusammensetzungen können nach einer Reihe von an sich gut bekannten Methoden auf den Gegenstand aufgebracht werden. Dazu gehören u.a. Spritz-, Tauch-, Walzen- und Vorhangbeschichtung und dergleichen. Die Beschichtungen können über einen Zeitraum von etwa 10 bis 60 Minuten bei etwa 200°F bis 350°F gehärtet werden.

**[0073]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung vorzugsweise in einem Hochglanzlack und/oder als Klarlack von Farblack-Klarlack-Verbundbeschichtungen verwendet. Unter Hochglanzlacken sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Lacke mit einem Glanz bei 20° (ASTM D523-89) oder einem DOI (ASTM E430-91) von mindestens 80 zu verstehen. Nach anderen bevorzugten Ausführungsformen kann die Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung von hochglän-

zenden oder glanzarmen Grundierungen oder Emailüberzügen verwendet werden.

**[0074]** Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung als Klarlack einer Farblack-Klarlack-Verbundbeschichtung kann man eine beliebige aus einer Reihe von gut bekannten Typen pigmentierter Basislackzusammensetzungen verwenden, die entweder lösungsmittelhaltig oder wässrig sein können. Man kann die Klarlackzusammensetzungen naß-in-naß aufbringen oder den Basislack vor dem Aufbringen des Klarlacks härten. Gemäß einer Ausgestaltung werden Klarlacke über einem herkömmlichen lösungsmittelhaltigen Basislack aufgebracht. Typische Dicken für den Basislack betragen etwa 0,7 Millizoll, wohingegen die Klarlackfilmdicken sich in der Regel auf etwa 1,8 bis etwa 2,0 Millizoll belaufen. Nach der Applikation können die beschichteten Substrate 10 Minuten bei Umgebungstemperatur ablüften gelassen und dann durch Brennen bei erhöhter Temperatur gehärtet werden. Typische Härtingsbedingungen sind u.a. Brennen in einem gasbeheizten Umluftofen über einen Zeitraum von etwa 25 Minuten bei einer Metalltemperatur von etwa 275°F.

**[0075]** Gemäß einer anderen Ausgestaltung kann man die Klarlackzusammensetzungen über einem wässrigen Basislack aufspritzen. Die wässrigen Basislacke werden im allgemeinen auf ein Substrat, wie ein Stahlblech, aufgespritzt und zur Entfernung von Wasser bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen kurz ablüften gelassen. Die Klarlacke wurden wie oben appliziert. Nach dem Aufbringen des Klarlacks kann die Beschichtung bei Umgebungstemperatur kurz abgelüftet werden. Danach kann die Beschichtung wie oben beschrieben gehärtet werden.

**[0076]** Als Polymere, die sich bekanntlich zur Verwendung in Basislackzusammensetzungen eignen, seien Acrylverbindungen, Vinylverbindungen, Polyurethane, Polycarbonate, Polyester, Alkyde und Siloxane genannt. Zu den bevorzugten Polymeren gehören Acrylverbindungen und Polyurethane. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in der Basislackzusammensetzung auch ein carbamatfunktionelles Acrylpolymer eingesetzt. Basislackpolymere sind vorzugsweise vernetzbar und enthalten somit eine oder mehrere Arten von vernetzbaren funktionellen Gruppen. Als Beispiele für derartige Gruppen seien Hydroxyl-, Isocyanat-, Amin-, 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 hydroxyfunktionelle Gruppen und aminofunktionelle Gruppen.

**[0077]** Basislackpolymere können selbstvernetzend sein oder einen separaten Vernetzer erfordern, welcher gegenüber den funktionellen Gruppen des Polymers reaktiv ist. Enthält das Polymer beispielsweise hydroxyfunktionelle Gruppen, so kann es sich bei dem Vernetzer um ein Aminoplastharz, Isocyanat und blockierte Isocyanate (einschließlich Isocyanuraten) sowie säure- oder anhydridfunktionelle Vernetzer handeln.

**[0078]** Die Harze und Beschichtungszusammensetzungen gemäß der Erfindung sind vorstehend anhand von bevorzugten Ausführungsformen beschrieben worden. Die folgenden Beispiele geben weitere nichteinschränkende Beschreibungen der erfindungsgemäßen Harze.

## BEISPIELE

### Beispiel 1 – Synthese von hydroxyfunktionellem Harz

**[0079]** In einen 3-Liter-Kolben werden 78 g (0,4 mol) des Isocyanurats von Hexamethylenisocyanat, 48,5 g (0,4 mol) Tris(hydroxymethyl)aminomethan und 70 Gramm Butylcarbitol eingewogen. Zunächst ist die Reaktionsmischung klar. Mit Beginn der Reaktion des Tris(hydroxymethyl)aminomethans wird die Mischung schaumig. Die feste Mischung wird in einen Pint-Behälter überführt und mit 56 Gramm Butylcarbitol verdünnt. Der nichtflüchtige Anteil der resultierenden Lösung beträgt 50%. Die Harzzubereitung wird in Lösungsmittel mit einem Melamin-Vernetzungsharz aufgenommen. Die lösungsmittelhaltige Zusammensetzung wird als Film auf einer phosphatierten Stahlplatte abgezogen. Der Film wird 30 Minuten bei 260°F gehärtet. Der gehärtete Film ergibt mehr als 200 MEK-Hübe.

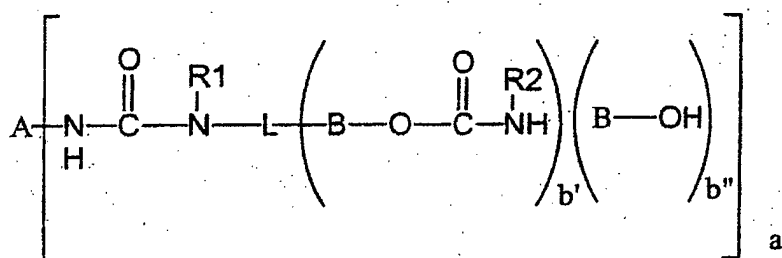
### Beispiel 2 – Synthese von hydroxyfunktionellem Harz aus Isophorondiisocyanat

**[0080]** Es wird gemäß Beispiel verfahren, jedoch mit der Abwandlung, daß anstelle des Hexamethylen-diisocyanurats 0,4 mol des Isocyanurats von Isophorondiisocyanat verwendet werden. Die Harzzuberei-

tung wird in Lösungsmittel mit einem Melamin-Vernetzungsharz aufgenommen. Die lösungsmittelhaltige Zusammensetzung wird als Film auf einer phosphatierten Stahlplatte abgezogen. Der Film wird 30 Minuten bei 260°F gehärtet. Der gehärtete Film ergibt mehr als 200 MEK-Hübe.

### Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung, enthaltend:
  - (A) eine hydroxyfunktionelle Komponente, bei der es sich um ein Umsetzungsprodukt von
    - (1) einem Polyisocyanat mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen und
    - (2) einer reaktiven Verbindung mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen und einer Aminogruppe handelt; und
  - (B) eine Komponente mit mehreren gegenüber den Hydroxylgruppen der hydroxyfunktionellen Komponente reaktiven Gruppen.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die reaktive Verbindung drei Hydroxylgruppen aufweist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Polyisocyanat drei Isocyanatgruppen aufweist.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der die Komponente (B) blockiertes Isocyanat umfaßt.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, ferner enthaltend Komponenten aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem organischen Lösungsmittel, einem Pigment und Kombinationen davon.
6. Carbamat- oder hydroxyfunktionelles Harz, umfassend eine Zusammensetzung der allgemeinen Formel



worin

A für einen organischen Rest steht;

L für eine Brückengruppe aus einem oder mehreren Atomen mit Ausnahme von Wasserstoff steht;

B für eine Brückengruppe aus einem oder mehreren Atomen mit Ausnahme von Wasserstoff steht, die mit L identisch oder von L verschieden sein kann;

a größer gleich 2 ist;

b' und b'' größer gleich null sind und die Summe von b' und b'' 2 oder mehr beträgt und

R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, Arylgruppe, substituierte Alkylgruppe oder substituierte Arylgruppe stehen.

7. Harz nach Anspruch 6, bei dem b' gleich null ist.
8. Harz nach Anspruch 6, bei dem b'' gleich null ist.
9. Carbamatfunktionelles Harz nach einem der Ansprüche 6 bis 8, bei dem a gleich 3 ist und die Summe von b' und b'' gleich 3 ist.
10. Harz nach einem der Ansprüche 6 bis 9, bei dem L und B für Alkylengruppen mit vier Kohlenstoffatomen oder weniger stehen.
11. Harz nach Anspruch 10, bei dem L und B für Methylen stehen.
12. Harz nach einem der Ansprüche 6 bis 11, bei dem B Esterbindungen enthält.
13. Harz nach einem der Ansprüche 6 bis 11, das nach einem Verfahren herstellbar ist, bei dem man

- ein Polyisocyanat mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen mit einer reaktiven Verbindung mit einer Aminogruppe und zwei oder mehr Hydroxylgruppen umgesetzt, wobei man einen hydroxylfunktionellen Kern erhält; und
- den hydroxylfunktionellen Kern carbamoyliert.

14. Harz nach Anspruch 12, das nach einem Verfahren herstellbar ist, bei dem man

- ein Polyisocyanat mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen mit einer reaktiven Verbindung mit einer Aminogruppe und zwei oder mehr Hydroxylgruppen umgesetzt, wobei man einen hydroxylfunktionellen Kern erhält;
  - den hydroxylfunktionellen Kern durch Umsetzung mit einem Carbonsäureanhydrid oder einer Dicarbonsäure kettenverlängert, wobei man einen carboxylfunktionellen Kern erhält;
  - den carboxylfunktionellen Kern mit einer Epoxidverbindung umgesetzt, wobei man ein hydroxylfunktionelles Zwischenprodukt erhält;
- und
- das hydroxylfunktionelle Zwischenprodukt carbamoyliert.

15. Beschichtungszusammensetzung, enthaltend:

- ein carbamatfunktionelles Harz gemäß einem der Ansprüche 6 bis 14 und
- eine Komponente mit mehreren gegenüber den Carbamatgruppen des carbamatfunktionellen Harzes reaktiven funktionellen Gruppen.

16. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 15, ferner enthaltend ein Pigment.

17. Verfahren zur Herstellung eines carbamatfunktionellen Harzes gemäß einem der Ansprüche 6 bis 14, bei dem man an einen hydroxylfunktionellen Kern eine Carbamatgruppe addiert, wobei es sich bei dem Kern um ein Umsetzungsprodukt von einem Polyisocyanat mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen und einer reaktiven Verbindung mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen und einer Aminogruppe handelt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem man im Schritt der Addition der Carbamatgruppe die Carbamatgruppe durch Umcarbamylierung addiert.

19. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem man im Schritt der Addition der Carbamatgruppe den hydroxylfunktionellen Kern mit einer Verbindung mit einer Isocyanatgruppe und einer Carbamatgruppe umsetzt.

20. Verfahren nach Anspruch 17, dem man im Schritt der Addition der Carbamatgruppe:

- den hydroxylfunktionellen Kern durch Umsetzung mit einem Carbonsäureanhydrid oder einer Dicarbonsäure kettenverlängert, wobei man einen carboxylfunktionellen Kern erhält;
  - den carboxylfunktionellen Kern mit einer Epoxidverbindung umgesetzt, wobei man ein hydroxylfunktionelles Zwischenprodukt erhält;
- und
- das hydroxylfunktionelle Zwischenprodukt carbamoyliert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen