



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 24 998 T2 2004.09.02

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 946 631 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 24 998.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US97/23004

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 952 433.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/027146

(86) PCT-Anmeldetag: 10.12.1997

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 25.06.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 06.10.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 17.09.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 02.09.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08K 5/00

C08L 101/06, C09D 7/12

(30) Unionspriorität:

769245 18.12.1996 US

769622 18.12.1996 US

769289 18.12.1996 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IE, IT, LI, NL, SE

(72) Erfinder:

REHFUSS, W., John, West Bloomfield, US;  
OHRBOM, H., Walter, Hartland Township, US; ST.  
AUBIN, L., Donald, Commerce Township, US;  
BOISSEAU, E., John, Bloomfield Hills, US;  
OBERG, K., Patricia, Birmingham, US

(73) Patentinhaber:

BASF Corp., Southfield, Mich., US

(74) Vertreter:

Dres. Fitzner, Münch & Kluin, 40878 Ratingen

(54) Bezeichnung: AGENTIEN ZUR VERBESSERUNG DER DAUERHAFTIGKEIT, VERFAHREN DAFÜR, UND SELBGE ENTHALTENDE ÜBERZUGSZUSAMMENSETZUNG

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 eingereicht, 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**

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Ultraviolettschicht-Absorber- und aus gehindertem Amin bestehende Lichtstabilisatorverbindungen, ein Verfahren dafür und Beschichtungszusammensetzungen, die diese enthalten.

BESCHREIBUNG DES STANDS DER TECHNIK

[0002] Aushärtbare Beschichtungszusammensetzungen, wie Duroplastbeschichtungen, finden in der Beschichtungstechnik weitverbreitete Anwendung. Sie werden häufig als Decklacke in der Industrie der Automobil- und Industrielackierung verwendet. Aus Farblack plus Klarlack bestehende Verbundbeschichtungen sind als Decklacke dort besonders nützlich, wo der Glanz, die Farbtiefe und die Bildprägung außerordentlich hoch sein müssen oder wo spezielle Metalleffekte erwünscht sind. In der Automobilindustrie sind diese Beschichtungen schon auf breiter Basis für Automobil-Karosserieteile verwendet worden. Bei aus Farblack plus Klarlack bestehenden Verbundbeschichtungen muß der Klarlack jedoch einen äußerst hohen Grad an Klarheit aufweisen, um den erwünschten visuellen Effekt zu erzielen. Bei Hochglanzlackierungen ist auch ein geringes Maß an sichtbaren Abweichungen an der Oberfläche der Lackierung erforderlich, um den erwünschten visuellen Effekt, wie beispielsweise eine hohe Bildprägung (BP), zu erzielen.

[0003] Auf dem Gebiet der Automobil-Lackierungen ist es zur Aufgabe geworden, einen Klarlack (d. h. die äußerste Automobil-Lackschicht) zu erzielen, der gegen Angriff durch Umwelteinflüsse widerstandsfähig ist. Der Angriff durch Umwelteinflüsse macht sich durch Lochfraßkorrosion, Wasserflecken oder chemische Flecken in der Lackierung oder irgendeine Kombination derselben bemerkbar. Die Widerstandsfähigkeit gegen Angriff ist deshalb wünschenswert, da sie das Aussehen und die Nutzungsdauer der Lackierung verbessert.

[0004] Die Widerstandsfähigkeit gegen Angriff kann durch visuelles Untersuchen der Lackierung oder durch ein Oberflächenprüfgerät oder dadurch gemessen werden, dass eine Lackierung auf einem Prüfblech einer Kochsalzlösung in einem Temperaturgradiententest im Ofen unterworfen wird. Die Widerstandsfähigkeit gegen Angriff wird im Allgemeinen durch visuelle Untersuchung durch Personen gemessen, die im Untersuchen von Oberflächenlacken auf das Ausmaß des darin vorhandenen Angriffs hin erfahren sind. Die Widerstandsfähigkeit gegen Angriff ist mit der Zunahme der Menge des sauren Regens und anderer negativer industrieller Auswirkungen ständig wichtiger geworden. Gegenwärtig ist der Angriff durch Umwelteinflüsse auf Automobiloberflächen-Lackierungen im Allgemeinen in den Gebieten am stärksten, die am stärksten von industriellen Auswirkungen betroffen sind.

[0005] Der Zusatz von UVA und HALS verbessert im Allgemeinen die Beständigkeit von Lackierungen beim Aussetzen der Witterung gegenüber. Das Einarbeiten eines UVA oder HALS, der an ein Monomer, Oligomer oder Polymer gebunden ist, in eine Beschichtungszusammensetzung stabilisiert den UVA oder HALS, verhindert die Migration des UVA oder HALS in andere Lackierungsschichten und hält den UVA oder HALS im Klarlack zurück, wo er gebraucht wird.

[0006] Beschichtungen, die carbamatfunktionelle Harze oder Zusatzmittel enthalten, weisen bei Zusatz freier beständigkeitsverbessernder Mittel (d. h. HALS oder UVA, die nicht an Polymere oder Oligomere gebunden sind) kaum eine oder keine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen Angriff auf. Unerwarteterweise hat es sich gezeigt, dass das Zusetzen von HALS oder UVA, die an Polymere oder Oligomere gebunden sind und eine Carbamatfunktionalität aufweisen, zu einer besseren Widerstandsfähigkeit eines ausgehärteten Lackfilms gegen Angriff führt als derjenigen, die mit einem carbamatfunktionellen Harz allein erhältlich ist.

[0007] Aus der europäischen Anmeldung EP 0 680 988 A2 sind Beschichtungszusammensetzungen bekannt, die polymergebundene HALS enthalten. Die in dieser Literaturangabe erwähnten Verbindungen enthalten jedoch keine primären Carbamatgruppen.

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0008] Der vorliegenden Erfindung gemäß umfassen beständigkeitsverbessernde Mittel Ultraviolettschicht-Absorber (UVA), aus gehindertem Amin bestehende Lichtstabilisator-(HALS-) Verbindungen oder Mischungen derselben, die an eine monomere, oligomere oder polymere Komponente gebunden sind, wobei das Mittel mehr als eine carbamatfunktionelle Gruppe, in eine carbamatfunktionelle Gruppe umwandelbare Gruppe oder mit einer Carbamatfunktionalität vernetzte Gruppe umfasst. Das beständigkeitsverbessernde Mittel kann auch zusätzlich eine reaktive Funktionalität aufweisen, die zu einer ausgehärteten Beschichtung vernetzt sein kann. Das beständigkeitsverbessernde Mittel kann mehr als einen daran gebundenen UVA oder HALS oder eine Mi-

schung von UVA und HALS umfassen, die an die monomere, oligomere oder polymere Komponente gebunden sind.

[0009] Der monomer-, oligomer- oder polymergebundene HALS oder UVA kann das Grundharz oder eine andere Komponente der Beschichtungszusammensetzung umfassen. Die Erfindung richtet sich auch, auf die ausgehärtete Beschichtungszusammensetzung und ein Verfahren für das Einarbeiten Ultraviolettlicht absorbierender Verbindungen und aus gehindertem Amin bestehender Lichtstabilisatoren in eine Beschichtungszusammensetzung. Der UVA oder HALS wird dadurch durch Reaktion in einen Lackfilm eingebracht, dass die Ultraviolettlicht absorbierende und/oder die aus gehindertem Amin bestehende lichtstabilisierende Verbindung durch Reagieren in eine vernetzte Matrix eingebracht wird, die auf das Aushärten der Beschichtungszusammensetzung hin gebildet wird.

[0010] Das Einarbeiten des monomer-, oligomer- oder polymergebundenen UVA und/oder HALS, die eine Carbamatfunktionalität aufweisen, in eine Beschichtungszusammensetzung bietet das unerwartete Ergebnis einer verbesserten Widerstandsfähigkeit des ausgehärteten Films gegen Angriff.

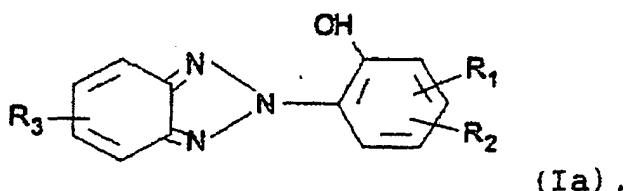
#### GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die vorliegende Erfindung ist ein beständigkeitsverbesserndes Mittel, bei dem es sich um einen monomergebundenen, oligomergebundenen oder polymergebundenen Ultraviolettlicht-Absorber oder einen aus gehindertem Amin bestehenden Lichtstabilisator handelt. Das beständigkeitsverbessernde Mittel umfasst einen oder mehrere UVA oder HALS, der bzw. die kovalent an eine monomere, oligomere oder polymere Komponente gebunden ist bzw. sind, und das Mittel enthält mehr als eine carbamatfunktionelle Gruppe, zu einer Carbamatgruppe umwandelbare Gruppe oder Gruppe, die mit einer Carbamatfunktionalität vernetzt ist. Die Carbamatfunktionalität kann zuerst durch Reaktion auf den HALS oder UVA aufgebracht und daraufhin in das Monomer, Oligomer oder Polymer eingearbeitet werden, oder das Carbamat kann einen Teil des Monomers, Oligomers oder Polymers umfassen, das mit dem HALS oder UVA reagiert. Als Alternative kann das Carbamat in einer getrennten Komponente der Beschichtungszusammensetzung vorliegen und während des Aushärtens mit dem beständigkeitsverbessernden Mittel reagiert werden. Das beständigkeitsverbessernde Mittel kann auch eine andere reaktive Funktionalität enthalten, die durch Vernetzen in einen Lackfilm eingebracht werden kann. Eine derartige reaktive Funktionalität kann Amin-, Hydroxy-, Epoxy- und Isocyanat-Funktionalitäten oder eine Mischung derselben umfassen.

[0012] Eine oder mehrere der monomeren, oligomeren oder polymeren UVA- oder HALS-Komponenten können, falls erwünscht, in Kombination mit anderen freien UVA oder HALS in eine Beschichtungszusammensetzung eingearbeitet werden.

[0013] Zu Beispielen für Ultraviolettlicht-Absorber, die erfindungsgemäß nützlich sind, gehören Benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Oxanilid und 2-Hydroxyphenyltriazine. Gute Ergebnisse bezüglich der Angriffsabwehr werden dann erhalten, wenn der Ultraviolettlicht-Absorber ein polymergebundenes Benzotriazol ist.

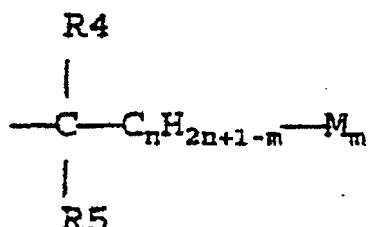
[0014] Beispiele für nützliche Benzotriazole sind in der US-Patentschrift Nr. 5,106,891 aufgeführt, die hier summarisch eingefügt ist. Ein Beispiel für die Benzotriazole, die erfindungsgemäß nützlich sind, ist in Form der Formel (Ia) aufgezeigt:



wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> in der Formel (Ia) für Wasserstoff stehen können, jedoch mindestens eines der Radikale R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> nicht für Wasserstoff stehen darf. Außerdem können R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> für Halogen, Hydroxylhalogen-methyl, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffen, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylanteil, Hydroxyalkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Octyl, Nonyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl, stehen und auch für entsprechende verzweigte Isomere, Alkyl, das durch COOH, -COOY<sub>8</sub>, -CONH<sub>2</sub>, -CONHY<sub>9</sub>, -CONY<sub>9</sub>Y<sub>10</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NHY<sub>9</sub>, -NY<sub>9</sub>Y<sub>10</sub>, -NHCY<sub>11</sub>, -CN und/oder -OCOY<sub>11</sub> substituiert ist und 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen und unsubstituiert oder durch Hydroxyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, Cyclohexyl, das unsubstituiert oder durch Hydroxyl substituiert ist, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder -OCOY<sub>11</sub>, Phenylalkyl, das 1 bis 5 Kohlenstoffatome im Alkylanteil aufweist und unsubstituiert oder durch Hydroxyl, Chlor und/oder Methyl substituiert ist, -COY<sub>12</sub> oder -SO<sub>2</sub>Y<sub>13</sub> oder, falls u 2 beträgt, so steht Y<sub>2</sub> für Alkylen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, Alkylen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, Xylo, Alkylen, das 3 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, durch ein oder mehrere -O-Atome unterbrochen und/oder durch Hydroxyl substituiert ist, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-Y<sub>15</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>,

-CO-Y<sub>16</sub>-CO-, -CO-NH-Y<sub>17</sub>-NH-CO oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CO<sub>2</sub>-Y<sub>18</sub>-OCO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, wobei m 1, 2 oder 3 beträgt, Y<sub>8</sub> steht für Amin, Alkylamin oder Cycloalkylamin, wobei der Alkyl- oder Cycloalkylanteil 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl, das 3 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome oder NT<sub>6</sub>- unterbrochen ist und/oder durch Hydroxyl substituiert ist, Alkyl, das 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist und durch -P(O)(OY<sub>14</sub>)<sub>2</sub>, -NY<sub>9</sub>Y<sub>10</sub> oder -OCOY<sub>11</sub> und/oder Hydroxyl substituiert ist, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl oder Phenylalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil, Y<sub>9</sub> und Y<sub>10</sub> stehen unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminoalkyl mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen oder Cyclohexyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Y<sub>9</sub> und Y<sub>10</sub> stehen zusammen für Alkylen, Oxalkylen oder Azaalkylen, die jeweils 3 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisen, Y<sub>11</sub> steht für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, Y<sub>12</sub> steht für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Alkylamino mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenylamino, Y<sub>13</sub> steht für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Alkylphenyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkyllradikal, Y<sub>14</sub> steht für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, Y<sub>15</sub> steht für Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder eine -Phenyl-M-Phenyl-Gruppe, in der M für -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>- oder -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- steht, Y<sub>16</sub> steht für Alkylen, Oxalkylen oder Thiaalkylen mit, in jedem Fall, 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Alkenylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Y<sub>17</sub> steht für Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Alkylphenyl mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil und Y<sub>18</sub> steht für Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylen, das 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist und einmal oder mehrere Male durch Sauerstoff unterbrochen ist.

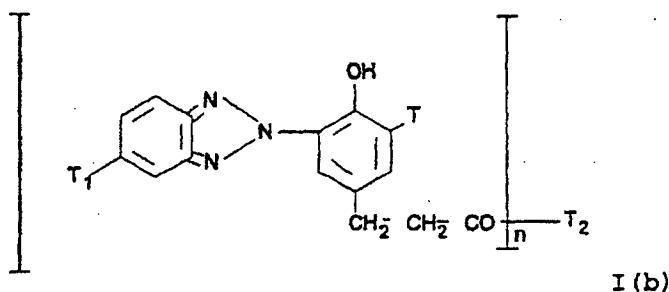
[0015]  $R_1$  kann für Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil, beispielsweise Benzyl, und auch für Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cyclooctyl, oder ein Radikal der Formel



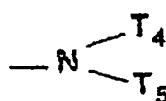
stehen, wobei  $R_4$  und  $R_5$  unabhängig voneinander für Alkyl mit, in jedem Fall, 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, stehen oder  $R_4$  zusammen mit dem Radikal  $C_nH_{2n+1-m}$  ein Cycloalkylradikal mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Cyclohexyl, Cyclooctyl und Cyclododecyl bildet.  $M$  ist ein Radikal der Formel  $-COOR_6$ , wobei  $R_6$  für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkoxyalkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen in jedem der Alkyl- und der Alkoxyanteile steht. Geeignete Alkyradikale  $R_6$  sind diejenigen, die für  $R_1$  aufgezählt sind. Beispiele für geeignete Alkoxyalkylgruppen sind  $C_2H_4OC_2H_5$ ,  $-C_2H_4OC_8H_{17}$  und  $-C_4H_8OC_4H_9$ . Als Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht  $R_6$  beispielsweise für Benzyl, Cumyl,  $\alpha$ -Methylbenzyl oder Phenylbutyl.

[0016] Bei mindestens einem der Radikale  $R_1$  und  $R_2$  darf es sich nicht um Wasserstoff handeln.

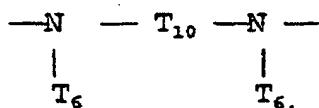
[0017] Alternativ weist Benzotriazol folgende Formel auf:



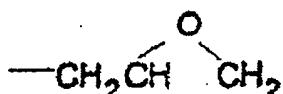
[0018] In den Verbindungen der Formel (Ib) steht T für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Methyl und Butyl, T<sub>1</sub> steht für Wasserstoff, Chlor oder Alkyl oder Alkoxy mit, in jedem Fall, 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Methoxy oder Butoxy, und n beträgt 1 oder 2. Wenn n 1 beträgt, so steht T<sub>2</sub> für Chlor oder ein Radikal der Formel -OT<sub>2</sub> oder



und wenn  $n = 2$  beträgt, so steht  $T_2$  für ein Radikal der Formel



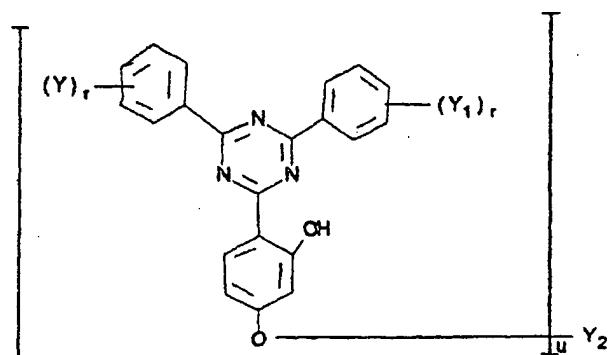
oder  $\text{O-T}_9\text{-O}$ , wobei  $\text{T}_3$  für Wasserstoff, Alkyl, das 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist und unsubstituiert oder durch 1 bis 3 Hydroxylgruppen oder durch  $-\text{OCOT}_6$  substituiert ist, Alkyl, das 3 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, einmal oder mehrere Male durch  $-\text{O-}$  oder  $-\text{NT}_6-$  unterbrochen und unsubstituiert oder durch Hydroxyl oder  $-\text{OCOT}_6$  substituiert ist, steht. Zu Beispielen für  $\text{T}_3$  als Cycloalkyl gehören Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclooctyl, das unsubstituiert oder durch Hydroxyl substituiert ist, und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil, beispielsweise Benzyl oder Phenylbutyl.  $\text{T}_3$  kann auch Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen sein. Geeignete Alkenylradikale sind von den in den Definitionen für  $\text{R}_1$  aufgeführten Alkenylradikalen deriviert. Diese Alkenylradikale können durch Hydroxyl substituiert sein. Beispiele für  $\text{T}_3$  als Phenylalkyl sind Benzyl, Phenylethyl, Cumyl,  $\alpha$ -Methylbenzyl oder Benzyl.  $\text{T}_3$  kann auch ein Radikal der Formel  $-\text{CH}_2\text{C-H(OH)-T}_7$  oder



sein.

[0019]  $\text{T}_4$  und  $\text{T}_5$  stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl, das 3 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist und einmal oder mehrere Male durch  $-\text{O-}$  oder  $-\text{NT}_6-$  unterbrochen ist, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Phenyl, Phenyl, das durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Alkenyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $\text{T}_6$  steht für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenyl, das durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil,  $\text{T}_7$  steht für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl, das unsubstituiert oder durch Hydroxyl substituiert ist, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil oder  $-\text{CH}_2\text{OT}_8$ ,  $\text{T}_8$  steht für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenyl, das durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, oder, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkyl.

[0020] Alternativ kann der polymergebundene Ultraviolet-Absorber Triazine umfassen, wie beispielsweise 2-Hydroxyphenyltriazine der Formel (IIA)



in der Formel (IIa) beträgt

u 1 bis 2,

r ist eine ganze Zahl von 1 bis 3,

die Substituenten  $\text{Y}_1$  stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxyl, Halogen, Halogenmethyl, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

wenn u 1 beträgt, so steht  $\text{Y}_2$  für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl, das 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist und durch  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COY}_8$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $\text{CONHY}_9$ ,  $-\text{ONY}_9\text{Y}_{10}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OCOY}_{11}$  oder Mischungen derselben substituiert ist, Alkyl, das 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, das durch eine oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen und unsubstituiert oder durch Hydroxyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, Phenylalkyl, das 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil aufweist und unsubstituiert oder durch Hydroxyl, Chlor oder Methyl substituiert ist;  $-\text{COY}_{12}$  oder  $\text{SO}_2\text{Y}_{13}$ , wobei  $\text{Y}_8$  für Amino, Alkylamin oder Cycloalkylamin, wobei der Alkyl- oder Cycloalkylanteil aus 1 bis 6 Kohlenstoffatomen besteht, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl, das 3 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen oder unsub-

tituiert oder durch Hydroxyl substituiert ist, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl oder Phenylalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil steht,

$Y_9$  und  $Y_{10}$  unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminoalkyl mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen oder Cyclohexyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen,

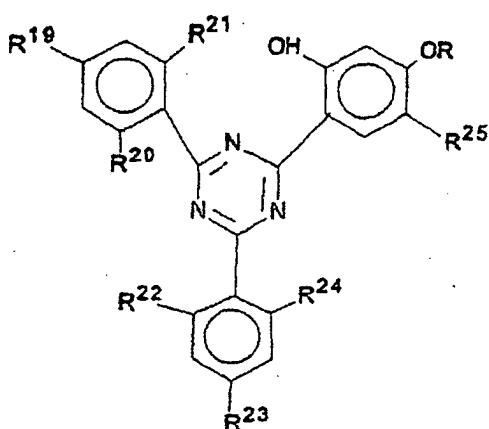
$Y_{11}$  für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl steht,

$Y_{12}$  für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Alkylamino mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenylamino steht,

$Y_{13}$  für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Alkylphenyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylradikal steht; und wenn  $u$  2 beträgt, so steht  $Y_2$  für Alkylen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, Alkylen, das 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist und durch ein oder mehrere -O-Atome unterbrochen und/oder durch Hydroxyl substituiert ist,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-Y_{15}$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ , oder

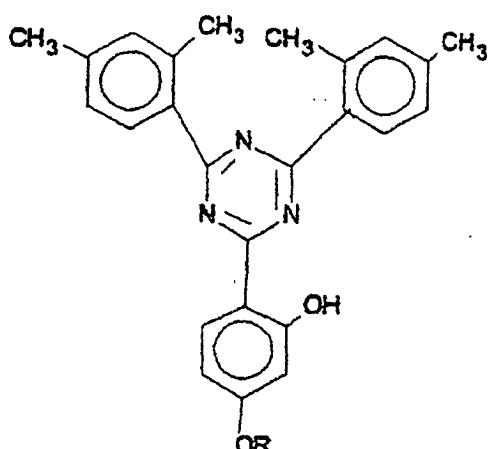
$-(\text{CH}_2)_m\text{-CO}_2\text{-Y}_{18}\text{-OCO}-(\text{CH}_2)_m$ , wobei  $m$  1, 2 oder 3 beträgt,  $Y_{15}$  steht für Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyle oder eine -Phenyl-M-Phenyl-Gruppe, in der M für -O-, -S-,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  steht, und  $Y_{18}$  steht für Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkenylen, das 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist und einmal oder mehrere Male durch Sauerstoff unterbrochen ist.

[0021] Andere UVA umfassen Triazine, wie beispielsweise diejenigen, die in dem an Waterman vergebenen US-Patent Nr. 5,461,151 beschrieben sind, das hier mit summarisch eingefügt wird. Diese Triazine weisen die Formel



auf, wobei der R-Anteil der OR-Gruppe eine lineare oder verzweigte aliphatische Alkylgruppe ist, die 3 Kohlenstoffatome aufweist und durch eine oder mehrere Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiert ist, wobei der Anteil des Weiteren durch eine oder mehrere Hydroxygruppen substituiert ist und wobei  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  und  $R^{25}$  unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Sulfon, Halo, Carboxy, Haloalkyl und Acrylamino ausgewählt sind.

[0022] Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist das Triazin die Formel:



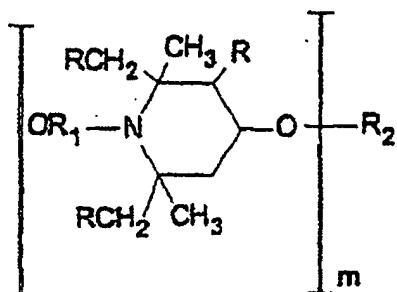
auf, wobei der R-Anteil unabhängig ein linearer, verzweigt aliphatischer oder cycloaliphatischer Alkylanteil mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und:

(1) durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist; oder

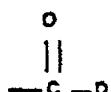
- (2) durch eine oder mehrere Hydroxygruppen substituiert ist; oder  
 (3) durch die oben angegebenen Gruppen (1) und (2) sowohl unterbrochen als auch substituiert ist.

[0023] Zu Beispielen für aus gehindertem Amin bestehende Lichtstabilisatoren, die erfindungsgemäß nützlich sind, gehören Derivate von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin. Diese Stabilisatoren schützen Polymere, indem sie als lichtbeständige Antioxidationsmittel wirken. Die aus gehindertem Amin bestehenden Lichtstabilisatoren enthalten eine reaktive Funktionalität darauf für das Reagieren mit dem Polymer oder Oligomer. Die reaktive Funktionalität kann eine Gruppe wie Hydroxyl, Carboxyl, Amin oder eine ethylenisch ungesättigte Gruppe umfassen. Die Ultraviolettlicht-Absorber- oder die aus gehindertem Amin bestehenden Lichtstabilisatorverbindungen werden durch Additions- oder Ppropfreaktionen mit der reaktiven Funktionalität auf dem HALS oder UVA auf das Oligomer oder Polymer auf reagiert. Beispiele für derartige HALS sind in dem an Galbo vergebenen US-Patent Nr. 5,216,156 und in den an Behrens et al. vergebenen US-Patenten Nr. 5,004,770 und 5,124,378 aufgeführt.

[0024] Ein derartiges Beispiel für einen geeigneten HALS für erfindungsgemäße Zwecke ist ein aus einem O-substituierten N-hydroxyl-gehinderten Amin bestehender Lichtstabilisator der Formel



wobei R für Wasserstoff oder Methyl steht, R<sub>1</sub> unabhängig für C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkynyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl, durch Alkyl oder Aryl substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> oder

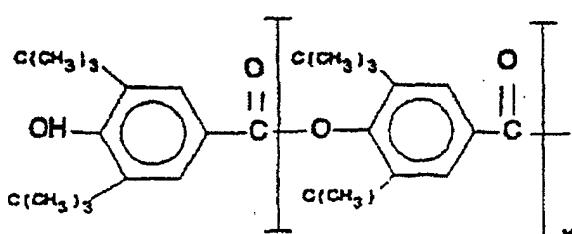


steht, wobei D für C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, Phenyl, durch Hydroxy, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Phenyl oder Amino oder durch Alkyl oder Phenyl mono- oder disubstituiertes Amino steht,

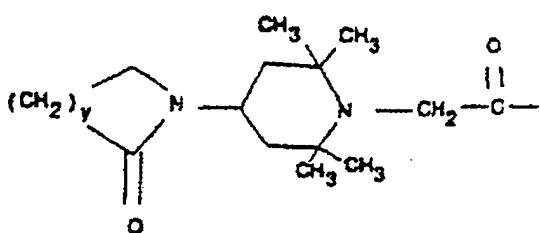
m 1-4 beträgt,

wenn m 1 beträgt, so steht

R<sub>2</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, das wahlweise durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Aralkal, Glycidyl, ein einwertiges Acylradikal einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Carbonsäure oder einer Carbamidsäure



wobei x 0 oder 1 beträgt, oder

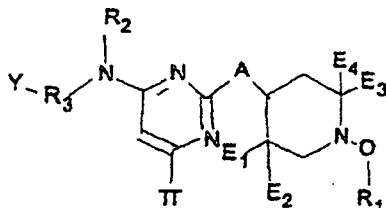


wobei y 2-4 beträgt;

wenn m 2 beträgt, so steht

$R_2$  für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylen,  $C_4$ - $C_{12}$ -Alkylenylen, Xylylen, ein zweiwertiges Acylradikal einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder einer Dicarbamidsäure, wenn  $m$  3 beträgt, so steht  $R_2$  für ein dreiwertiges Acylradikal einer aliphatischen, ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarboxylsäure; wenn  $m$  4 beträgt, so steht  $R_2$  für ein vierwertiges Acylradikal einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure;  $p$  beträgt 1, 2 oder 3.

[0025] Ein weiteres Beispiel für einen geeigneten HALS für erfindungsgemäße Zwecke weist die Formel:



auf, wobei

$E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  und  $E_4$  unabhängig für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen oder  $E_1$  und  $E_2$  unabhängig für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und  $E_3$  und  $E_4$  zusammengenommen für Pentamethylen oder  $E_1$  und  $E_2$  stehen,  $E_3$  und  $E_4$  jeweils zusammengenommen für Pentamethylen stehen;

$R_1$  für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein bicyclisches oder tricyclisches Kohlenwasserstoffradikal mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder das durch ein bis drei Alkyle mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituierte Aryl steht,

$R_2$  für Wasserstoff oder lineares oder verzweigtketiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

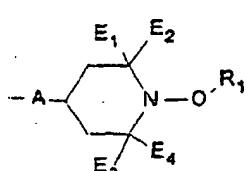
$R_3$  für Alkylen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht oder

$R_3$  für  $-CO$ -,  $-CO-R_4$ -,  $-CONR_2$ - oder  $-CO-NR-R_4$  steht,

$R_4$  für Alkylen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

$T$  für Phenoxy, durch eine oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenoxy, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder

$-N(R_2)_2$  steht, unter der Voraussetzung, dass  $R_2$  nicht für Wasserstoff steht oder dass  $T$  für



steht,

$X$  für  $-NH_2$ ,  $-NCO$ ,  $-OH$ ,  $-O$ -Glycidyl oder  $-NHNH_2$  steht und

$Y$  für  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR_2$  steht, wobei  $R_2$  nicht für Wasserstoff steht, oder  $Y$  für  $-NCO$ ,  $-COOH$ , Oxiranyl,  $-O$ -Glycidyl oder  $-Si(OR_2)_3$  steht oder die Kombination  $R_3$ -  $Y$  für  $-CH_2OR_2$  steht.

[0026] Bei einer bevorzugten Ausführungsform stehen  $E_1$  bis  $E_4$  jeweils für Methyl;

$R_1$  steht für Cyclohexyl, Octyl, Methyl oder Heptyl;

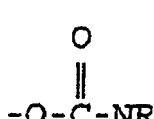
$R_2$  steht für Wasserstoff, Butyl oder Dodecyl;

$R_3$  steht für Ethylen, wenn  $Y$  für  $-OH$  steht, oder  $R_3$  steht für Pentamethylen, wenn  $Y$  für  $-COOH$  steht;

$R_4$  steht für Ethylen oder Hexamethylen; und

$A$  steht für  $-N(R_7)_2$ , wobei  $R_7$  für Butyl steht.

[0027] Das beständigkeitverbessernde Mittel umfasst mehr als ein Carbamat oder eine zu einer Carbamatfunktionalität umwandelbare Gruppe. Carbamatgruppen können im Allgemeinen durch die Formel:



charakterisiert werden.

[0028] Bei dem Carbamat handelt es sich um primäre oder sekundäre, in H endende Alkyl- oder Cycloalkylgruppen, wobei die Alkyl- und Cycloalkylgruppen substituierte Alkyl- und Cycloalkylgruppen enthalten. Zu Beispielen für diese gehören halogenierte Alkyl- und Cycloalkylgruppen.

[0029] Gruppen, die zu Carbamat umgewandelt werden können, umfassen cyclische Carbonatgruppen, Epoxygruppen und ethylenisch ungesättigte Bindungen. Cyclische Carbonatgruppen können durch Reaktion mit

Ammoniak oder einem primären Amin, das den Ring beim cyclischen Carbonat unter Bildung eines  $\beta$ -Hydroxycarbamats öffnet, zu Carbamatgruppen umgewandelt werden. Epoxygruppen können zu Carbamatgruppen umgewandelt werden, indem sie zuerst durch Reaktion mit  $\text{CO}_2$  in eine cyclische Carbonatgruppe umgewandelt werden. Dies kann bei jeglichem Druck vom Atmosphärendruck bis zu superkritischen  $\text{CO}_2$ -Druck stattfinden, wird jedoch bevorzugt unter erhöhtem Druck (z. B. 60–150 psi) durchgeführt. Die Temperatur für diese Reaktion liegt bevorzugt bei 60–150°C. Nützliche Katalysatoren umfassen irgendeinen Katalysator, der einen Oxiranring aktiviert, wie beispielsweise tertäres Amin oder quartäre Salze (z. B. Tetramethylammoniumbromid), Kombinationen komplexer Organozinnhalogenide und Alkylphosphoniumhalogenide (z. B.  $((\text{CH})_3\text{SnI}_3$ ,  $\text{Bu}_4\text{SnI}_3$ ,  $\text{Bu}_4\text{PI}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{PI}$ ), Kaliumsalze (z. B.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KI}$ ), bevorzugt in Kombination mit Kronenethern, Zinnoatoat, Calciumoctoat und dergleichen. Die cyclische Carbonatgruppe kann wie oben beschrieben in eine Carbamatgruppe umgewandelt werden. Irgendeine ungesättigte Bindung kann in Carbamatgruppen umgewandelt werden, indem sie zuerst mit Peroxid unter Umwandlung in eine Epoxygruppe, daraufhin mit  $\text{CO}_2$  unter Bildung eines cyclischen Carbonats und dann mit Ammoniak oder einem primären Amin unter Bildung des Carbamats reagiert wird.

[0030] Die mit UVA oder HALS reagierten monomeren und oligomeren Komponenten weisen eine Molmasse zwischen 148 und 2.000 auf, die bevorzugte Molmasse für die Monomere und Oligomere liegt zwischen 900 und 1.092. Dabei handelt es sich um die Molmasse vor der Reaktion mit dem UVA oder HALS.

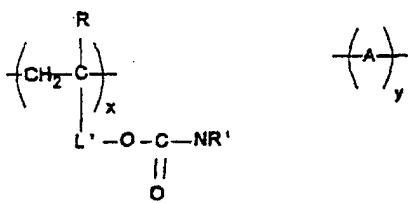
[0031] Polymere weisen eine Molmasse zwischen 2.000 und 20.000 auf, die bevorzugte Molmasse, für die Polymere liegt zwischen 4.000 und 6.000. Die Molmasse kann durch das GPC-Verfahren unter Zuhilfenahme eines Polystyrolstandards bestimmt werden. Der Carbamatgehalt des Polymers auf der Basis der Molmasse pro Carbamatfunktionalitäts-Äquivalent liegt im Allgemeinen zwischen 200 und 1.200 und bevorzugt zwischen 300 und 800. Mischungen von UVA und HALS können durch Reaktion auf diese monomeren, oligomeren und polymeren Komponenten aufgebracht werden.

[0032] Die erfindungsgemäße oligomere Komponente kann auf verschiedene Weise zubereitet werden. Ein Verfahren für das Zubereiten oligomerer Verbindungen besteht darin, einen Alkohol ("Alkohol" wird hier als eine oder mehrere OH-Gruppen aufweisend definiert) mit mehr als einem Harnstoff unter Bildung einer Verbindung mit Carbamatgruppen zu reagieren. Diese Reaktion wird durch Erhitzen einer Mischung des Alkohols und der Harnstoffe, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators, durchgeführt, wie es im Stand der Technik bekannt ist. Ein anderes Verfahren besteht aus der Reaktion eines Alkohols mit Cyansäure unter Bildung einer Verbindung mit primären Carbamatgruppen (d. h. unsubstituierte Carbamate). Carbamate können auch durch Reagieren eines Alkohols mit Phosgen und daraufhin mit Ammoniak unter Bildung einer Verbindung mit primären Carbamatgruppen oder durch Reagieren eines Alkohols mit Phosgen und daraufhin mit einem primären Amin unter Bildung einer Verbindung mit sekundären Carbamatgruppen zubereitet werden. Ein weiterer Ansatz besteht darin, ein Isocyanat (z. B. HDI, IPDI) mit einer Verbindung wie Hydroxypropylcarbamat unter Bildung eines carbamatgekappten Isocyanatderivats zu reagieren. Schließlich können Carbamate durch einen Transcarbamyllierungsansatz zubereitet werden, bei dem ein Alkohol mit einem Alkylcarbamat (z. B. Methylcarbamat, Ethylcarbamat, Butylcarbamat) unter Bildung einer primären Carbamatgruppe enthaltenden Verbindung zubereitet werden. Diese Reaktion wird unter Wärme, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators wie eines Organometallkatalysators (z. B. Dibutylzinnlaurat), durchgeführt. Andere Verfahren für das Zubereiten von Carbamaten sind im Stand der Technik ebenfalls bekannt und beispielsweise bei P. Adams & F. Baron, "Esters of Carbamic Acid", Chemical Review, Band 65, 1965, beschrieben.

[0033] Verschiedene Alkohole können bei der Zubereitung von erfindungsgemäß nützlichen Carbamatverbindungen verwendet werden. Im Allgemeinen weisen sie 1 bis 200 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 60 Kohlenstoffatome auf und sie können monofunktionell oder polyfunktionell (bevorzugt mit einer Funktionalität von 2 bis 3), aliphatisch, aromatisch oder cycloaliphatisch sein. Sie können ausschließlich OH-Gruppen enthalten, oder sie können OH-Gruppen plus Heteroatome wie O-, S-, Si-, N-, P- und andere Gruppen wie Estergruppen, Ethergruppen, Aminogruppen oder ungesättigte Stellen enthalten. Zu Beispielen für nützliche Alkohole gehören 1,6-Hexandiol, 1,2-Hexandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Ethylpropyl-1,5-pentandiol, 2-Methyl-2,4-pentandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol, 1,3-Dihydroxyacetondimer, 2-Buten-1,4-diol, Pentathenol, Dimethyltartrat, Pentaethylenglykol, Dimethylsilyldipropanol und 2,2'-Thiodiethanol.

[0034] Monomere, oligomere und polymere Verbindungen, die für die Reaktion mit einem UVA oder HALS nützlich sind, umfassen Ester, Ether, Epoxy-, Alkyd-, Urethan-, Harnstoff-, Acryl-, Polyamid-, Aminoplast-, Isocyanat und Silanmonomere, -oligomere und -polymere und Mischungen derselben. Die Verbindungen können mehr als eine carbamatfunktionelle Gruppe aufweisen, die daran angehängt ist. Als Alternative kann die Carbamatgruppe durch Reagieren auf den UVA oder HALS aufgebracht und der UVA oder HALS mit der monomeren, oligomeren oder polmeren Verbindung reagiert werden.

[0035] Ist die polymere Verbindung ein carbamatfunktionelles Acrylpolymer, so wird das Polymer durch die sich wahllos wiederholenden Einheiten der folgenden Formel entsprechend dargestellt:

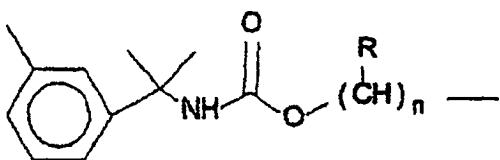


wobei

[0036] In der obigen Formel stellt R H oder  $\text{CH}_3$  dar, R' stellt H, Alkyl, bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder Cycloalkyl, bevorzugt mit 6 Ringkohlenstoffatomen, dar. Man sollte sich im Klaren darüber sein, dass die Ausdrücke Alkyl und Cycloalkyl substituiertes Alkyl und Cycloalkyl wie beispielsweise halogensubstituiertes Alkyl oder Cycloalkyl umfassen sollen. Substituenten, die eine negative Auswirkung auf die Eigenschaften des ausgehärteten Materials ausüben, sind jedoch zu vermeiden. Beispielsweise denkt man, dass Etherverknüpfungen zur photoinduzierten Hydrolyse neigen und an Stellen vermieden werden sollten, an denen die Etherverknüpfung in die Vernetzungsmatrix eingebracht werden würde. Die Werte x und y stellen Gewichtsprozentsätze dar, wobei x 10 bis 90% und bevorzugt 20 bis 50% beträgt und y 90 bis 10% und bevorzugt 80 bis 50% beträgt.

[0037] In der Formel stellt A sich wiederholende Einheiten dar, die von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomer abgeleitet sind. Derartige Monomere für das Copolymerisieren mit Acrylmonomeren sind im Stand der Technik bekannt. Sie umfassen Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, z. B. Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Butylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und dergleichen sowie Vinylmonomere wie ungesättigtes m-Tetramethylxylolisocyanat (von American Cyanamid als TMI® verkauft), Vinyltoluol, Styrol, Stryrolderivate wie  $\alpha$ -Methylstyrol, tert-Butylstyrol und dergleichen.

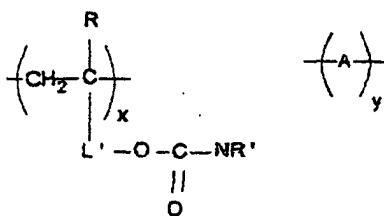
[0038] L stellt eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe, bevorzugt eine aliphatische Gruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine cycloaliphatische oder aromatische Verknüpfungsgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen dar. Ein Beispiel für L ist:



wobei R H, Alkyl mit bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl bevorzugt mit bis zu 6 Ringkohlenstoffatomen darstellt und n 1–4 beträgt.

[0039] Die Begriffe Alkyl und Cycloalkyl sollen substituiertes Alkyl und Cycloalkyl wie beispielsweise halogensubstituiertes Alkyl oder Cycloalkyl umfassen.

[0040] Andere mögliche Beispiele für L umfassen:  $-(\text{CH}_2)-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_4$ - und dergleichen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird -L- durch -COO-L'- dargestellt, wobei L' eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Polymer deshalb ein Acrylpolymer, und die Komponente (a) ist durch sich wahlweise wiederholende Einheiten der folgenden Formel entsprechend dargestellt:



wobei

[0041] In dieser Formel weisen R, R', A, x und y die oben angegebene Definition auf. Bei L' kann es sich um eine zweiwertige aliphatische Verknüpfungsgruppe, bevorzugt mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, z. B.  $-(\text{CH}_2)-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_4$ - und dergleichen, oder eine zweiwertige cycloaliphatische Verknüpfungsgruppe, bevorzugt mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, z. B. Cyclohexyl und dergleichen, handeln. Andere zweiwertige Verknüpfungsgruppen können jedoch je nach der für das Zubereiten des Polymers verwendeten Technik verwendet werden. Ist beispielsweise ein Hydroxyalkylcarbamat als Addukt an ein isocyanatfunktionelles Acrylpolymer angelagert, so würde die Verknüpfungsgruppe L' eine  $-\text{NHCOCO}-$ -Urethanverknüpfung als Rest der Isocyanatgruppe enthalten. Dieses carbamatfunktionelle Acrylpolymer ist in der US-Patentschrift Nr. 5,474,811 beschrieben, die hiermit summarisch eingefügt wird. Die carbamatfunktionelle Polymerkomponente, die in der erfindungsgemäßen

Zusammensetzung verwendet wird, kann auf verschiedene Weise zubereitet werden. Eine Möglichkeit zum Zubereiten derartiger Polymere besteht darin, ein Acrylmonomer mit einer Carbamatfunktionalität im Esteranteil des Monomers zuzubereiten. Derartige Monomere sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in den US-Patentschriften Nr. 3,479,328, 3,674,838, 4,126,747, 4,279,833 und 4,340,497, deren Offenbarungen hiermit summarisch eingefügt werden, beschrieben. Ein Syntheseverfahren umfasst das Reagieren eines Hydroxyesters mit Harnstoff unter Bildung des Carbamyloxycarboxylats (d. h. eines carbamatmodifizierten Acryls). Bei einem anderen Syntheseverfahren wird ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Säureester mit einem Hydroxycarbamatester unter Bildung des Carbamyloxycarboxylats reagiert. Noch eine andere Technik umfasst die Bildung eines Hydroxyalkylcarbamats durch Reagieren von Ammoniak oder eines primären oder sekundären Amins oder Diamins mit einem cyclischen Carbonat wie Ethylenkarbonat. Die Hydroxylgruppe am Hydroxyalkylcarbamat wird daraufhin durch Reagieren mit Acryl- oder Methacrylsäure unter Bildung des Monomers verestert. Andere Verfahren zum Zubereiten carbamatmodifizierter Acrylmonomere sind im Stand der Technik beschrieben und können ebenfalls angewendet werden. Das Acrylmonomer kann daraufhin, falls erwünscht, zusammen mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren durch Verfahren, die im Stand der Technik bekannt sind, polymerisiert werden.

[0042] Eine alternative Möglichkeit für das Zubereiten eines carbamatfunktionellen Acrylpolymer für die Verwendung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung besteht darin, ein schon gebildetes Polymer, wie beispielsweise ein Acrylpolymer, mit einer anderen Komponente unter Bildung einer carbamatfunktionellen Gruppe zu reagieren, die an die Polymerkette angehängt ist, wie es in der US-Patentschrift 4,758,632 beschrieben ist, deren Offenbarung hiermit summarisch eingefügt wird. Eine andere Technik für das Zubereiten derartiger Acrylpolymer beinhaltet die thermische Zersetzung von Harnstoff (unter Abgabe von Ammoniak und HNCO) in Gegenwart eines hydroxyfunktionellen Acrylpolymer oder -copolymers unter Bildung eines carbamatfunktionellen Arcylnpolymers. Eine andere Technik beinhaltet das Reagieren der Hydroxylgruppe eines Hydroxyalkylcarbamats mit der Isocyanatgruppe eines isocyanatfunktionellen Acryl- oder Vinylpolymers unter Bildung des carbamatfunktionellen Acryls. Isocyanatfunktionelle Acryle sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in der US-Patentschrift 4,301,257 beschrieben, deren Offenbarung hiermit summarisch eingefügt wird. Isocyanatvinylmonomere sind im Stand der Technik bekannt und umfassen ungesättigtes m-Tetramethylxyloisocyanat (von American Cyanamid als TMI® verkauft). Noch eine andere Technik besteht aus dem Reagieren der cyclischen Carbonatgruppe an einem cyclischen carbonatfunktionellen Acryl mit Ammoniak unter Bildung des carbamatfunktionellen Acryls. Cyclische carbonatfunktionelle Acrylpolymer sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 2,979,514 beschrieben, deren Offenbarung hiermit summarisch eingefügt wird. Ein schwierigerer, jedoch möglicher Weg zum Zubereiten des Polymers wäre das Umestern eines Acrylpolymer mit einem Hydroxyalkylcarbamat.

[0043] Wie oben beschrieben können Polyester bei der vorliegenden Erfindung als Polymer oder Oligomer verwendet werden. Die Polyester umfassen Carbamatgruppen oder Gruppen, die in eine Carbamatgruppe umgewandelt werden können, wie beispielsweise eine aktive Wasserstoffgruppe oder eine ethylenisch ungesättigte Gruppe. Derartige Polyester sind im Stand der Technik bekannt und können durch die Polyveresterung organischer Polycarbonsäuren (z. B. Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Maleinsäure) oder ihrer Anhydride mit organischen Polyolen, die primäre oder sekundäre Hydroxylgruppen enthalten (z. B. Ethylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol), zubereitet werden.

[0044] Als Alternative oder zusätzlich dazu kann der Polyester mit einem Säure- oder hydroxyfunktionellen Carbamat wie beispielsweise Hydroxypropylcarbamat oder einem Material, das zu einem Carbamat umgewandelt werden kann, wie zum Beispiel Glycerincarbamat, wie oben beschrieben, formuliert werden.

[0045] Polyurethan oder Polyharnstoffpolymere oder -oligomere, die erfindungsgemäß nützlich sind, umfassen Polyurethane und Polyharnstoffe mit Carbamatgruppen oder Gruppen, die zu Carbamatgruppen, wie oben für Polyester beschrieben, umgewandelt werden können. Sie werden durch eine Kettenaufbaureaktion eines Polyisocyanats (z. B. Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, MDI usw.) und eines Polyols, Polyamins oder einer Kombination derselben (z. B. 1,6-Hexandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiamin oder Hydroxyethylamin) zubereitet.

[0046] Als Alternative oder zusätzlich dazu kann ein Urethan oder Harnstoff, einschließlich monomerer, oligomerer oder polymerer Harnstoff oder Urethan, mit einem isocyanatreaktiven Carbamat wie Hydroxypropylcarbamat oder 2-Aminoethylcarbamat oder einer Gruppe, die zu einem Carbamat umgewandelt werden kann, wie beispielsweise Glycerincarbamat, wie oben beschrieben, formuliert werden.

[0047] Die für eine jede dieser Reaktionen geeigneten Isocyanate umfassen TDI, MDI, Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und Isocyanuratrimere derselben.

[0048] Wird der UVA oder HALS durch Reaktion auf das Isocyanat aufgebracht, so muss der UVA oder HALS mindestens eine isocyanatreaktive Funktionalität wie eine Amino- oder Hydroxyl-Funktionalität umfassen. Werden die nichtacrylmonomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen, wie oben beschrieben, für die Reaktion mit einem HALS oder UVA verwendet, so umfasst der HALS oder UVA mindestens eine Gruppe, die kovalent mit diesen Verbindungen gebunden werden kann. Für das Aufbringen durch Reagieren auf einen Po-

Iyester kann es sich bei der reaktiven Funktionalität am UVA oder HALS beispielsweise um Ester-, Ether-, Hydroxyl-, Säure- oder Epoxyfunktionalitäten handeln. Wird der UVA oder HALS durch Reaktion auf ein Harnstoff-, Urethan- oder Carbamatoligomer oder -polymer aufgebracht, so muss der UVA oder HALS mindestens eine reaktive Funktionalität wie Hydroxyl, Amin, Isocyanat oder Epoxy umfassen.

[0049] Bei einer Ausführungsform wird der gebundene HALS oder UVA durch Reagieren eines Teils des Isocyanats mit einem UVA oder HALS gebildet, der eine mit dem Isocyanat reaktive Funktionalität aufweist. Beispiele für eine derartige Funktionalität sind die Hydroxy- und Aminfunktionalität, bevorzugt bei nichtsterisch gehinderten Aminen. Einige der verbleibenden Cyanatgruppen werden dann carbamatfunktionalisiert durch Reaktion mit einem mit Isocyanat reagierbaren Material, das Carbamat oder eine Gruppe enthält, die zu Carbamat umgewandelt werden kann. Die verwendeten Polyisocyanate sind in den US-Patentanmeldungen mit den Serien-Nrn. 08/333,915; 08/547,513 und 08/686,929 beschrieben.

[0050] Eine erfindungsgemäße Beschichtzungszusammensetzung umfasst ein beständigkeitsverbesserndes Mittel, das eine monomere, oligomere oder polymere Komponente umfasst, an die mindestens ein HALS und/oder UVA kovalent gebunden ist, wobei das beständigkeitsverbessernde Mittel mehr als eine carbamatfunktionalelle Gruppe oder zu einer carbamatfunktionellen Gruppe umwandelbare Gruppe daran angehängt aufweist. Das beständigkeitsverbessernde Mittel kann eine andere reaktive Funktionalität umfassen, die zu einem ausgehärteten Lackfilm vernetzt werden kann. Die vernetzbaren Gruppen können sich am gleichen Anteil wie die Carbamatfunktionalität befinden oder auch nicht.

[0051] Das Monomer, Oligomer oder Polymer, an das ein HALS oder UVA gebunden ist, kann das Grundharz der Beschichtzungszusammensetzung umfassen, oder es kann ein Zusatzmittel zu dem Grundharz hinzu umfassen. Wahlweise kann die Beschichtungszusammensetzung des weiteren ein Vernetzungsmittel umfassen, das Gruppen aufweist, die mit der reaktiven Funktionalität am Grundharz und/oder mit der reaktiven Funktionalität am Monomer, Oligomer oder Polymer, an das der UVA oder HALS gebunden ist, reaktiv sind.

[0052] Wird ein Aminoplast-Vernetzungsmittel mit einem UVA oder HALS reagiert, so kann das Aminoplast eine Hydroxy- oder Carbamatfunktionalität als Pfropfstelle für den UVA oder HALS umfassen. Die Aminoplastfunktionalität muss beibehalten werden, um Vernetzungsstellen für das Reagieren mit einem Grundharz in der Beschichtungszusammensetzung zu bieten. Das Vernetzen findet über die Aminoplastfunktionalität am Vernetzungsmittel statt.

[0053] Eine erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung, wird durch Selbstvernetzen oder durch Reagieren der reaktiven Funktionalität am Grundharz mit der reaktiven Funktionalität an einem Vernetzungsmittel oder einer Mischung von Vernetzungsmitteln ausgehärtet. Der HALS oder UVA reagiert unter Vernetzen zum ausgehärteten Lackfilm. Derartige reaktive Gruppen umfassen aktive Methylol- oder Methylalkoxygruppen auf Aminoplast-Vernetzungsmitteln oder auf anderen Verbindungen wie beispielsweise Phenol-Formaldehyd-Addukten, Isocyanatgruppen, Siloxangruppen, cyclischen Carbonatgruppen, Polyepoxy- und Anhydridgruppen. Zu Beispielen für vernetzende Verbindungen gehören Melamin-Formaldehyd-Harz (einschließlich monomeres oder polymeres Melaminharz und teilweise oder vollständig alkyliertes Melaminharz), geblockte oder nicht geblockte Polyisocyanate (z. B. TDI, MDI, Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und Isocyanuratrimere derselben und ein Bis- oder Tris-(alkoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin-Vernetzungsmittel von Cytec, das unter dem Warennamen TACT® verkauft wird. Aminoplastharz wie Melamin-Formaldehyd-Harz oder Harnstoff-Formaldehyd-Harz werden besonders bevorzugt.

[0054] Während die monomere, oligomere oder polymere HALS oder UVA-Komponente in irgendeiner Schicht einer Mehrschicht-Beschichtungszusammensetzung verwendet werden kann, wird sie bevorzugt in einer Klarlack-Zusammensetzung verwendet. Der Klarlack kann entweder als solcher oder zusammen mit einer pigmentierten Basislack-Zusammensetzung verwendet werden.

[0055] Bei der pigmentierten Basislack-Zusammensetzung kann es sich um irgendeinen einer Anzahl verschiedener im Stand der Technik bekannter Typen handeln, und der Begriff bedarf hier keiner ausführlichen Erklärung. Im Stand der Technik bekannte Polymere, die in Basislack-Zusammensetzungen nützlich sein sollen, umfassen Acryle, Vinyl, Polyurethane, Polycarbonate, Polyester, Alkyde und Polysiloxane. Bevorzugte Polymere umfassen Acryle und Polyurethane. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in der Basislack-Zusammensetzung auch ein carbamatfunktionelles Acrylpolymer verwendet. Die Basislackpolymere können thermoplastisch sein, sind jedoch bevorzugt vernetzbar und umfassen einen oder mehrere Typen vernetzbarer funktioneller Gruppen. Derartige Gruppen umfassen beispielsweise Hydroxy-, Isocyanat-, Amin-, Epoxy-, Acrylat-, Vinyl-, Silan- und Acetoacetatgruppen. Diese Gruppen können derart maskiert oder blockiert werden, dass sie unter den erwünschten Aushärtungsbedingungen, im Allgemeinen bei erhöhten Temperaturen, entblockt und für die Vernetzungsreaktion verfügbar werden. Nützliche vernetzbare funktionelle Gruppen umfassen Hydroxy-, Epoxy-, Säure-, Anyhdrid-, Silan- und Acetoacetatgruppen. Bevorzugte vernetzbare funktionelle Gruppen umfassen hydroxyfunktionelle Gruppen und aminofunktionelle Gruppen.

[0056] Die Basislackpolymere können selbstvernetzbar sein oder ein gesondertes Vernetzungsmittel erforderlich machen, das mit den funktionellen Gruppen des Polymers reaktiv ist. Wenn das Polymer beispielsweise hydroxyfunktionelle Gruppen umfasst, so kann das Vernetzungsmittel ein Aminoplastharz, Isocyanat und ge-

blockte Isocyanate (einschließlich Isocyanurate) und säure- oder anhydridfunktionelle Vernetzungsmittel sein. [0057] Die hier beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen werden bevorzugt Bedingungen unterworfen, um die Lackschichten auszuhärteten. Obwohl verschiedene Aushärtungsmethoden verwendet werden können, wird das Wärmeaushärteten bevorzugt. Im Allgemeinen wird das Wärmeaushärteten durchgeführt, indem der lackierte Artikel erhöhten Temperaturen ausgesetzt wird, die hauptsächlich durch Wärmestrahlungsquellen erzeugt werden. Die Aushärtungstemperaturen werden je nach den speziellen Blockiergruppen, die in den Vernetzungsmitteln verwendet werden, verschieden sein, liegen jedoch im Allgemeinen zwischen 93°C und 177°C.

[0058] Die Erfindung wird durch die folgenden nichteinschränkenden Beispiele noch weiter veranschaulicht.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

#### Acrylpolymergebundenes Benzotriazol

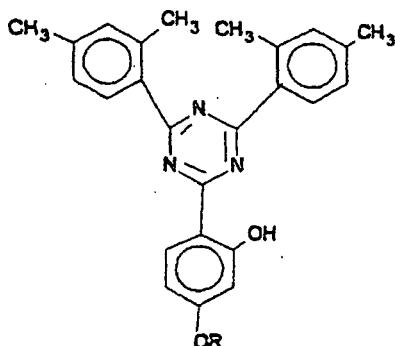
[0059] Polymergebundener Ultraviolettlicht-Absorber Ein polymergebundener Ultraviolettlicht-Absorber, der 2,0% Benzotriazol, auf die gesamten Beschichtungsfeststoffe bezogen, enthält, wurde durch Polymerisieren von 28,4 Gramm eines Benzotriazols, das unter dem Warennamen Norbloc™ 7966 verkauft wird und von Noramco, Inc. erhältlich ist, auf 1514,3 Gramm eines hydroxyfunktionellen Carbamatharzes, das unter dem Warennamen Ureclear® verkauft wird und im Handel von BASF Corporation erhältlich ist, zubereitet. Das hydroxyfunktionelle Carbamatharz hatte eine Hydroxyäquivalenz von 1650 g/Aquivalent bei einem Gehalt an nichtflüchtigen Substanzen von 95%.

### Beispiel 2

#### Monocarbamatfunktionelles Triazin

[0060] Einer Lösung von 309,8 Teilen Methylisoamylketon vom Urethanotyp, Isophorondiisocyanat und 0,6 Teilen Dibutylzinndilaurat, die bei Raumtemperatur (20°C) unter einer inerten Atmosphäre gehalten wird, werden im Laufe von zwei Stunden 80,4 Teile Hydroxypropylcarbamat hinzugegeben. Während der Zugabe des Hydroxypropylcarbamats darf die Temperatur der Reaktionscharge nicht über 40°C steigen. Nachdem die Zugabe des Hydroxypropylcarbamats abgeschlossen ist, wird die Reaktionstemperatur unter 40°C gehalten und daraufhin die NCO-Titration und/oder IR-Spektrometrie durchgeführt. Nachdem das gesamte Hydroxypropylcarbamat eingearbeitet worden ist, werden 353,5 Teile eines hydroxyfunktionellen Benzotriazol-UVA<sup>1</sup> daraufhin hinzugegeben, und die Temperatur der Reaktionsmischung wird auf 80°C erhöht. Auf die Reaktion hin wird die NCO-Titration und/oder IR-Spektrometrie durchgeführt. Nachdem das gesamte Benzotriazol eingearbeitet worden ist, werden 20 Teile Isobutylalkohol hinzugegeben. Die Reaktion wird bei 80°C gehalten, bis das gesamte Isocyanat aufgebraucht ist. Das Endprodukt weist 65% flüchtige Substanzen auf.

[0061] <sup>1</sup> Dieses hydroxyfunktionelle Triazin ist in der US-Patentschrift 5,461,151 beschrieben und weist die Formel



auf, wobei der R-Anteil unabhängig ein linearer, verzweigt aliphatischer oder cycloaliphatischer Alkylanteil mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und:

- (1) durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen oder
- (2) durch eine oder mehrere Hydroxygruppen substituiert oder
- (3) durch die obigen Gruppen (1) und (2) sowohl unterbrochen als auch substituiert ist.

Beispiel 3

Oligomerer aminoplastgebundener Triazin-UVA

[0062] Eine Mischung von 456 Teilen eines hydroxymethylierten Melamins, das unter dem Warennamen Cyamel® 300 von Cytec Industries verkauft wird, 1131 Teilen des Produkts aus Beispiel 2, 500 Teilen Methanol und 7 Teilen Dodecylbenzol-Sulfonsäure wird auf 69°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird bei 69°C gehalten, bis das gesamte Produkt aus Beispiel eins eingearbeitet ist, wie durch Infrarot-Spektrometrie festgestellt wird. Drauf hin werden 2,0 Teile 2-Amino-2-Methylpropanol hinzugegeben. Das System wird daraufhin unter Vakuum gestellt (Höchsttemperatur 69°C), um die Methanol- und Isobutanollösungsmittel zu entfernen. Das Endprodukt weist 75,0% nichtflüchtige Substanzen auf.

Beispiel 4

Monocarbamatfunktionelles UVA

[0063] Einer Lösung von 259,3 Teilen Methylisoamylketon vom Urethantyp, Isophorondiisocyanat und 0,5 Teilen Dibutylzinnldaurat, die bei Raumtemperatur (20°C) unter einer inerten Atmosphäre gehalten wird, werden im Laufe von zwei Stunden 80,4 Teile Hydroxypropylcarbamat hinzugegeben. Während der Zugabe des Hydroxypropylcarbamats darf die Temperatur der Reaktionscharge nicht über 40°C steigen. Nachdem die Zugabe des Hydroxypropylcarbamats abgeschlossen ist, wird die Reaktionstemperatur unter 40°C gehalten und daraufhin die NCO-Titration und/oder IR-Spektrometrie durchgeführt. Nachdem das gesamte Hydroxypropylcarbamat eingearbeitet worden ist, werden 259,7 Teile eines hydroxyfunktionellen Benzotriazol-UVA daraufhin hinzugegeben, und die Temperatur der Reaktionsmischung wird auf 80°C erhöht. Auf die Reaktion hin wird die NCO-Titration und/oder IR-Spektrometrie durchgeführt. Nachdem der gesamte Hydroxyfunktionelle UVA eingearbeitet worden ist, werden 20 Teile Isobutylalkohol hinzugegeben. Die Reaktion wird bei 80°C gehalten, bis das gesamte Isocyanat aufgebraucht ist. Das Endprodukt weist 65% flüchtige Substanzen auf.

Beispiel 5

Oligomerer aminoplastgebundener UVA

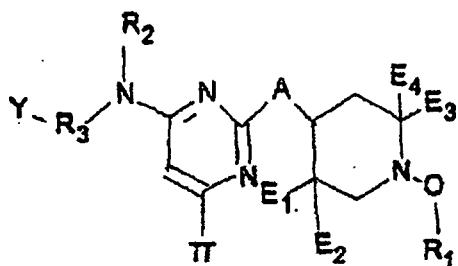
[0064] Eine Mischung von 456 Teilen eines hydroxymethylierten Melamins, das unter dem Warennamen Cyamel® 300 von Cytec Industries verkauft wird, 1006 Teilen des Produkts aus Beispiel 4, 500 Teilen Methanol und 7 Teilen Dodecylbenzol-Sulfonsäure wird auf 69°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird bei 69°C gehalten, bis das gesamte Produkt aus Beispiel 6 eingearbeitet ist, wie durch Infrarot-Spektrometrie festgestellt wird. Draufhin werden 2,0 Teile 2-Amino-2-Methylpropanol hinzugegeben. Das System wird daraufhin unter Vakuum gestellt (Höchsttemperatur 69°C), um die Methanol- und Isobutanollösungsmittel zu entfernen. Das Endprodukt weist 75,0% nichtflüchtige Substanzen auf.

Beispiel 6

Carbamafunktioneller HALS

[0065] Einer Lösung von 298,9 Teilen Methylisoamylketon vom Urethantyp, Isophorondiisocyanat und 0,6 Teilen Dibutylzinnldaurat, die bei Raumtemperatur (20°C) unter einer inerten Atmosphäre gehalten wird, werden im Laufe von zwei Stunden 80,4 Teile Hydroxypropylcarbamat hinzugegeben. Während der Zugabe des Hydroxypropylcarbamats darf die Temperatur der Reaktionscharge nicht über 40°C steigen. Nachdem die Zugabe des Hydroxypropylcarbamats abgeschlossen ist, wird die Reaktionstemperatur unter 40°C gehalten und daraufhin die NCO-Titration und/oder IR-Spektrometrie durchgeführt. Nachdem das gesamte Hydroxypropylcarbamat eingearbeitet worden ist, werden 333,3 Teile eines hydroxyfunktionellen HALS<sup>2</sup> daraufhin hinzugegeben, und die Temperatur der Reaktionsmischung wird auf 80°C erhöht. Auf die Reaktion hin wird die NCO-Titration und/oder IR-Spektrometrie durchgeführt. Nachdem das gesamte Benzotriazol eingearbeitet worden ist, werden 20 Teile Isobutylalkohol hinzugegeben. Die Reaktion wird bei 80°C gehalten, bis das gesamte Isocyanat aufgebraucht ist. Das Endprodukt weist 65% flüchtige Substanzen auf.

[0066] <sup>2</sup> Der hydroxyfunktionelle HALS ist in der US-Patentschrift 5,216,156 beschrieben und weist die Formel



auf, wobei

$E_1$  bis  $E_4$  jeweils für Methyl stehen,

$R_1$  für Cyclohexyl, Octyl, Methyl oder Heptyl steht;

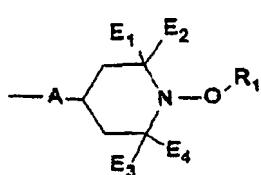
$R_2$  für Wasserstoff, Butyl oder Dodecyl steht;

$R_3$  für Alkylen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht oder

$R_3$  für  $-CO$ -,  $-CO-R_4$ -,  $-CONR_2$ - oder  $-CO-NR-R_4$  steht

$R_4$  für Alkylen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

T für



steht,

X für  $-NH_2$ ,  $-NCO$ ,  $-OH$ ,  $-O-Glycidyl$  oder  $-NHNH_2$  steht und

Y für  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR_2$  steht, wobei  $R_2$  nicht für Wasserstoff steht, oder Y für  $-NCO$ ,  $-COOH$ , Oxiranyl,  $-O-Glycidyl$  oder  $-Si(OR_2)_3$  oder die Kombination  $R_3$ -Y- für  $-CH_2OR_2$  steht.

#### Beispiel 7

##### An oligomeres Aminoplast gebundener HALS

[0067] Eine Mischung von 456 Teilen des hydroxymethylierten Melamins Cymel® 300, 1190 Teilen des Produkts aus Beispiel 6, 500 Teilen Methanol und 7 Teilen Dodecylbenzol-Sulfonsäure wird auf 69°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird bei 69°C gehalten, bis das gesamte Produkt aus Beispiel sechs eingearbeitet ist, wie durch Infrarot-Spektrometrie festgestellt wird. Drauf hin werden 2,0 Teile 2-Amino-2-Methylpropanol hinzugegeben. Das System wird daraufhin unter Vakuum gestellt (Höchsttemperatur 69°C), um die Methanol- und Isobutanollösungsmittel zu entfernen. Das Endprodukt weist 75,0% nichtflüchtige Substanzen auf.

#### Beispiel 8

##### Oligomergebundener UVA

[0068] Eine Mischung von 164,9 Teilen Methylisoamylketon, 210 Teilen T1890 (dem von Hüls verkauften Isocyanurat von Isophorondiisocyanat) und 0,1 Teilen Dibutylzinnlaurat wurde unter einer inerten Atmosphäre auf 60°C erhitzt. Daraufhin wurden 151,5 Teile hydroxyfunktioneller Triazin-UVA (UVA wie in Beispiel 2 beschrieben.) zugegeben. Das System wurde auf 85°C erhitzt und durch NCO-Titrierung und IR-Spektrometrie überwacht, bis der gesamte hydroxyfunktionelle HALS<sup>4</sup> eingearbeitet worden war. Daraufhin wurden 68,4 Teile Hydroxypropylcarbamat hinzugegeben. Man ließ die Reaktionstemperatur exotherm auf 87°C steigen. Das System wurde bei über 80°C gehalten, bis das gesamte Hydroxypropylcarbamat eingearbeitet war. Daraufhin wurden 42,3 Teile Isobutanol und 92,9 Teile Methylisoamylketon hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei über 80°C gehalten, bis das System sich beim Test durch IR-Spektrometrie und/oder Isocyanat-Titrierung als von Isocyanat frei erwies. Das Endprodukt enthielt 52,6% flüchtige Substanzen.

#### Beispiel 9

##### Oligomergebundener Benzotriazol-UVA

[0069] Eine Mischung von 167,8 Teilen Methylisoamylketon, 210 Teilen T1890 (dem von Hüls verkauften Isocyanurat von Isophorondiisocyanat) und 0,1 Teilen Dibutylzinnlaurat sowie 0,05 Teilen Methoxyethylhydro-

chinon wurde unter einer inerten Atmosphäre auf 60°C erhitzt. Daraufhin wurden 118,1 Teile hydroxyfunktionelles Benzotriazol hinzugegeben.

[0070] Das System wurde auf 80°C erhitzt und durch NCO-Titrierung und IR-Spektrometrie überwacht, bis das gesamte Benzotriazol eingearbeitet worden war.

[0071] Daraufhin wurden 68,4 Teile Hydroxypropylcarbamat hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 80°C gehalten, bis das gesamte Hydroxypropylcarbamat eingearbeitet war. Daraufhin wurden 43,6 Teile Isobutanol und 101,6 Teile Methylisoamylketon hinzugegeben. Das System wurde bei 80°C gehalten, bis es sich beim Test durch IR-Spektrometrie und/oder Isocyanat-Titrierung als von Isocyanat frei erwies. Das Endprodukt enthielt 48,2% flüchtige Substanzen.

#### Beschichtungsbeispiel (Kontrolle)

[0072] Eine Beschichtungszusammensetzung wurde als Kontrolle mit der folgenden Formulierung zubereitet:

Bestandteil	Menge
Carbamafunktionelles Acrylharz <sup>1</sup>	75,51
Resimine 747-Aminoplast	20,66
Säurekatalysator	1,00
Aus pyrogener Kieselsäure bestehende Zusatzmittel für das Einstellen der Rheologie	1,31
Verlaufshilfsmittel	0,20
Haftmittel	1,32
Insgesamt	100,00

<sup>1</sup> Carbamatfunktionelle Acrylpolymer sind von BASF Corp. unter dem Warennamen Ureclear®, wie in der US-Patentschrift 5,356,669 beschrieben, erhältlich.

Tabelle 1

#### Vergleichende Ergebnisse für UVA und HALS enthaltende Beschichtungszusammensetzungen

[0073] Der oben aufgeführten Kontroll-Beschichtungszusammensetzung wurden die folgenden UVA- und HALS-Komponenten zugesetzt.

[0074] Die Mengenangaben sind in Gewichtsprozent auf den Gesamtfeststoffgehalt der Beschichtungszusammensetzung bezogen angegeben.

UVA oder HALS-Zusatzmittel	Beispiel A	Beispiel B	Beispiel C
Polymergebundener Benzotriazol-UVA wie in Beispiel 1	2 %	--	--
Oligomergebundener UVA aus Beispiel 9		2,0	--
Oligomergebundener HALS		1,5	1,5 %

aus Beispiel 7			
Oligomergebundener Triazin-UVA aus Beispiel 8	--	1,0%	1,0%
Benzotriazol-UVA-freies	--	--	2,0
Zusatzmittel**			

\* HALS und UVA-Komponenten, die nicht polymer- oder oligomergebunden sind

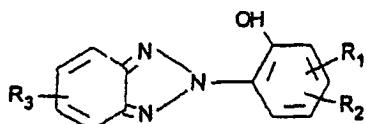
\*\* Benzotriazol-UVA-Markenprodukt

Tabelle 2  
Vergleichende Ergebnisse bezüglich des Angriffs

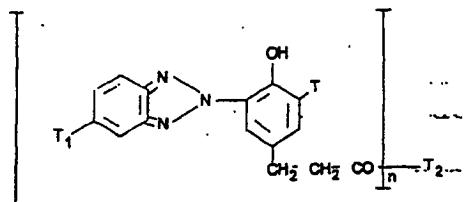
Beispiel	Einstufung des Angriffs nach 10 Wochen
Kontrolle	6
Beispiel A	3 - 4
Beispiel B	4
Beispiel C	5

#### Patentansprüche

1. Beständigkeitverbesserndes Mittel, umfassend das Reaktionsprodukt von a) Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die aus aus gehindertem Amin bestehenden Lichtstabilisatoren (HALS), Ultraviolettlicht-Absorbern (UVA) und Mischungen derselben besteht, b) einer monomeren, oligomeren oder polymeren Komponente, die eine reaktive Funktionalität daran aufweist, zum Reagieren mit der reaktiven Funktionalität von a), wobei das Endprodukt mehr als eine primäre carbamatfunktionelle Gruppe oder eine Gruppe umfasst, die mit einer primären carbamatfunktionellen Gruppe vernetzt ist.
2. Beständigkeitverbesserndes Mittel nach Anspruch 1, das des Weiteren eine zusätzliche reaktive Funktionalität umfasst, die durch Vernetzen in einen Lackfilm auf dem oligomer- oder polymergebundenen HALS oder UVA eingebracht ist.
3. Beständigkeitverbesserndes Mittel nach Anspruch 1 umfassend das Reaktionsprodukt von a) einer UVA- oder HALS-Komponente, die eine reaktive Funktionalität darauf aufweist, die mit Aminoplast reaktiv ist, und b) einer monomeren, oligomeren oder polymeren Aminoplast-Komponente.
4. Beständigkeitverbesserndes Zusatzmittel nach Anspruch 1, wobei der UVA ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus polymergebundenen Benzotriazolen der Formel



(Ia) und



(Ib)

wobei in den Verbindungen der Formel (Ia)

$R_1$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoffalkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil und

$R_2$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylanteil,

$R_3$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei es sich bei mindestens einem der Radikale  $R_1$  und  $R_2$  nicht um Wasserstoff handelt;

in der Formel (Ib)  $T$  für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

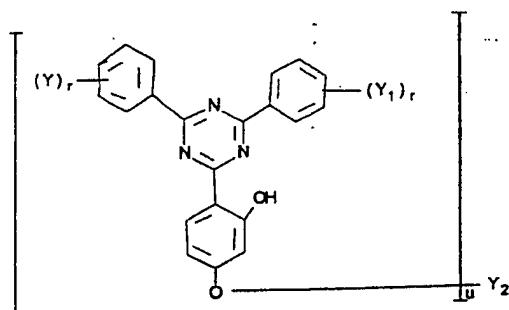
$T_1$  für Wasserstoff, Chlor oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffen steht und  $n$  1 oder 2 beträgt,

wenn  $n$  1 ist,  $T_2$  für Chlor oder ein Radikal der Formel  $-OT_3$  steht, wobei  $T_3$  für Wasserstoff, Alkyl, das 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist und unsubstituiert oder durch 1 bis 3 Hydroxylgruppen substituiert ist, Alkyl, das 3 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, einmal oder mehrere Male durch  $-O-$  unterbrochen und unsubstituiert oder durch Hydroxyl substituiert ist, Alkenyl, das 2 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist und unsubstituiert oder durch Hydroxyl substituiert ist, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil oder ein Radikal der Formel  $-CH_2CH(OH)-T_7$  oder Glycidyl steht;

wobei  $T_7$  für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl, das unsubstituiert oder durch Hydroxylalkyl substituiert ist, steht;

und wenn  $n$  2 beträgt,  $T_2$  für ein Radikal der Formel  $-O-T_9-O-$  steht,

$T_9$  für Alkenylen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenylen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cyclohexylen, Alkenylen, das 2 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist und einmal oder mehrere Male durch  $-O-$  unterbrochen ist, steht polymergebundenen 2-Hydroxyphenyltriazinen der Formel (IIa)



wobei in der Formel (IIa)

$u$  1 bis 2 beträgt,

$r$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,

die Substituenten  $Y_1$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxyl, Halogen, Halogenomethyl, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen,

wenn  $u$  1 beträgt,  $Y_2$  für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl, das 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist und durch  $-COOH$ ,  $-COOY_8$ ,  $-CONH_2$ ,  $CONHY_9$ ,  $-ONY_9Y_{10}$ ,  $-CN$ ,  $-OCOY_{11}$  oder Mischungen derselben substituiert ist, Alkyl, das 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen und unsubstituiert oder durch Hydroxyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Alkenyl

mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, Phenylalkyl, das 1 bis 5 Kohlenstoffatome im Alkylanteil aufweist und unsubstituiert oder durch Hydroxyl, Chlor oder Methyl substituiert ist,  $-\text{COY}_{12}$  oder  $\text{SO}_2\text{Y}_{13}$  steht, wobei  $\text{Y}_8$  für Amin, Alkylamin oder Cycloalkylamin, wobei das Alkyl oder Cycloalkyl 1 bis 6 Kohlenstoffatome im Alkyl- oder Cycloalkylanteil aufweist, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl, das 3 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen oder unsubstituiert oder durch Hydroxyl substituiert ist, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl oder Phenylalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylanteil steht,

$\text{Y}_9$  und  $\text{Y}_{10}$  unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminoalkyl mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen oder Cyclohexyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen,

$\text{Y}_{11}$  für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl steht,

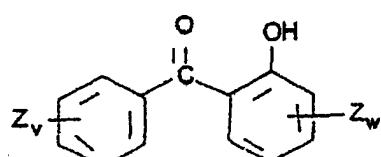
$\text{Y}_{12}$  für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Alkylamino mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenylamino steht,

$\text{Y}_{13}$  für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Alkylphenyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylradikal steht, und wenn  $\text{u}$  2 beträgt, so steht  $\text{Y}_2$  für Alkylen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, Alkylen, das 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist und durch ein oder mehrere -O-Atome unterbrochen und/oder durch Hydroxyl substituiert ist,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{Y}_{15}$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ , oder

$-(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2\text{Y}_{18}\text{OCO}-(\text{CH}_2)_m$ , wobei  $\text{m}$  1, 2 oder 3 beträgt,

$\text{Y}_{15}$  für Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder eine -Phenyl-M-Phenyl-Gruppe steht, in der  $\text{M}$  für  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  steht,

und  $\text{Y}_{18}$  für Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkenylen, das 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist und einmal oder mehrere Male durch Sauerstoff unterbrochen ist, steht, und Verbindungen der Formel (III) der Formel:



wobei  $\text{v}$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und  $\text{w}$  1 oder 2 beträgt und die Substituenten  $\text{Z}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy oder Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatome stehen und Mischungen irgendeiner der vorhergehenden Verbindungen (Ia)–(III).

5. Beständigkeitsverbesserndes Mittel nach Anspruch 1, wobei der HALS ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus HALS der Formel

[Lakune]

wobei  $\text{y}$  2–4 beträgt;

wenn  $\text{m}$  2 beträgt, so steht

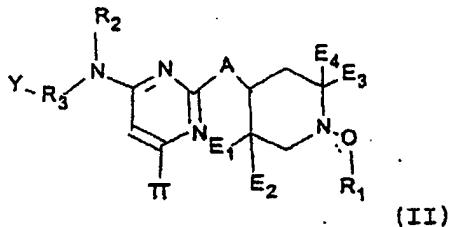
$\text{R}_2$  für  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylen,  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -Alkenylen, Xylylen, ein zweiwertiges Acylradikal einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder einer Dicarbamidsäure,

wenn  $\text{m}$  3 beträgt, so steht  $\text{R}_2$  für ein dreiwertiges Acylradikal einer aliphatischen, ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarboxylsäure;

wenn  $\text{m}$  4 beträgt, so steht  $\text{R}_2$  für ein vierwertiges Acylradikal einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure;

$\text{p}$  beträgt 1, 2 oder 3;

einem HALS der Formel



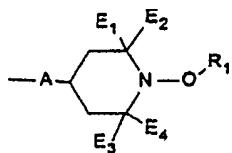
wobei

$\text{E}_1$ ,  $\text{E}_2$ ,  $\text{E}_3$  und  $\text{E}_4$  unabhängig für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen oder  $\text{E}_1$  und  $\text{E}_2$  unabhängig für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und  $\text{E}_3$  und  $\text{E}_4$  zusammengenommen für Pentamethylen oder  $\text{E}_1$  und  $\text{E}_2$  stehen,  $\text{E}_3$  und  $\text{E}_4$  jeweils zusammengenommen für Pentamethylen stehen;

$R_1$  für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein bicyclisches oder tricyclisches Kohlenwasserstoffradikal mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder das durch ein bis drei Alkyle mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituierte Aryl steht,

$R_2$  für Wasserstoff oder lineares oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

$R_3$  für Alkylen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht oder  $R_3$  für  $-CO-$ ,  $-CO-R_4-$ ,  $-CONR_2-$  oder  $-CO-NR-R_4$  steht,  $R_4$  für Alkylen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, T für Phenoxy, durch eine oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenoxy, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder  $-N(R_2)_2$  steht, unter der Voraussetzung, dass  $R_2$  nicht für Wasserstoff steht oder T für



steht,

X für  $-NH_2$ ,  $-NCO$ ,  $-OH$ ,  $-O$ -Glycidyl oder  $-NHNH_2$  steht und

Y für  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR_2$  steht, wobei  $R_2$  nicht für Wasserstoff steht, oder Y für  $-NCO$ ,  $-COOH$ , Oxiranyl,  $-O$ -Glycidyl oder  $-Si(OR_2)_3$  steht oder die Kombination  $R_3$ -Y für  $-CH_2OR_2$  steht.

6. Beständigkeitsverbesserndes Mittel nach Anspruch 5, wobei in der Formel (II)  $E_1$ , bis  $E_4$  jeweils für Methyl stehen,

$R_1$  für Cyclohexyl, Octyl, Methyl oder Heptyl steht;

$R_2$  für Wasserstoff, Butyl oder Dodecyl steht;

$R_3$  für Ethylen steht, wenn Y für  $-OH$  steht oder  $R_3$  für Pentamethylen steht, wenn Y für  $-COOH$  steht;

$R_4$  für Ethylen oder Hexamethylen steht; und

A für  $-N(R_7)-$  steht, wobei  $R_7$  für Butyl steht.

7. Beständigkeitsverbesserndes Mittel gemäß Anspruch 1, wobei das Monomer, Oligomer oder Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus monomeren, oligomeren und polymeren Ether-, Ester-Alkyl-, Epoxy-, Urethan-, Harnstoff-, Amid-, Silan-, Acryl-, Isocyanat und Aminoplast-Zusammensetzungen und Mischungen derselben.

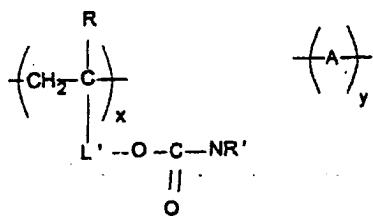
8. Beständigkeitsverbesserndes Mittel gemäß Anspruch 1, wobei das Oligomer ein Oligomer mit mehr als einer daran angehängten primären Carbamatgruppe ist, wobei das Oligomer eine Molmasse von 148 bis 2.000 aufweist.

9. Beständigkeitsverbesserndes Mittel gemäß Anspruch 1, wobei das Oligomer oder Polymer das Reaktionsprodukt eines primären Carbamats mit einer reaktiven  $-NCO$ -Restfunktionalität, Polyols und eines HALS oder UVA umfasst, der eine reaktive Funktionalität aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Hydroxyl-, Amin-, Isocyanat- und Epoxyfunktionalität.

10. Beständigkeitsverbesserndes Mittel gemäß Anspruch 1, wobei das Oligomer oder Polymer das Reaktionsprodukt von Polyurethan mit einer primären Carbamatfunktionalität und einem HALS oder einem UVA umfasst, der mindestens eine reaktive Funktionalität aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Amin-, Hydroxyl-, Epoxy- und Isocyanat-Funktionalität.

11. Beständigkeitsverbesserndes Mittel gemäß Anspruch 1, wobei das Oligomer oder Polymer das Reaktionsprodukt eines oligomeren oder polymeren Esters mit einer primären Carbamatfunktionalität umfasst und der HALS oder UVA eine reaktive Funktionalität umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ester-, Ether-, Hydroxy-, Säure- und Epoxy-Funktionalitäten.

12. Beständigkeitsverbesserndes Mittel gemäß Anspruch 1, wobei das Polymer ein Acrylpolymer mit mehr als einer daran angehängten primären carbamatfunktionellen Gruppe ist, wobei die erste Komponente durch sich willkürlich wiederholende Einheiten der Formel dargestellt ist:



wobei

R H oder  $\text{CH}_3$  darstellt

R'  $\text{H}_2$  darstellt,

L' eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe darstellt,

A sich wiederholende Einheiten darstellt, die aus einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind,

x 10 bis 90 Gewichtsprozent darstellt und

y 90 bis 10 Gewichtsprozent darstellt.

13. Aushärtbare Beschichtungszusammensetzung, umfassend ein beständigkeitserhöhendes Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

14. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 13, die des Weiteren ein oligomeres oder polymeres Harz umfasst, das vernetzbare funktionelle Gruppen umfasst.

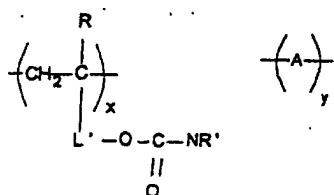
15. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 13 oder 14, die des Weiteren ein Vernetzungsmittel umfasst, das Gruppen aufweist, die mit den vernetzbaren funktionellen Gruppen an dem beständigkeitsverbessernden Mittel und dem zusätzlichen oligomeren oder polymeren Harz reaktiv sind.

16. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 13, wobei das beständigkeitsverbessernde Mittel eine vernetzbare reaktive Funktionalität umfasst, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isocyanat-, Carbamat-, Hydroxyl-, Amin-, Silan-, Säure- und Epoxy-Funktionalitäten und Mischungen derselben.

17. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 13, wobei die monomere, oligomere oder polymere Komponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus monomeren, oligomeren und polymeren Ether-, Ester-, Alkyd-, Epoxy-, Urethan-, Harnstoff-, Amid-, Silan-, Acryl-, Isocyanat- und Aminoplastkomponenten und Mischungen derselben.

18. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 13, wobei die Komponente (a) ein Oligomer mit mehr als einer daran angehängten primären Carbamatgruppe, wobei die Oligomere eine Molmasse zwischen 148 und 2.000 aufweisen, Polymere mit mehr als einer daran angehängten primären Carbamatgruppe, wobei die Polymere eine Molmasse von mehr als 2.000 aufweisen, und Mischungen der Polymere und Oligomere umfasst.

19. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 13, wobei (b) ein Polymer mit mehr als einer daran angehängten primären carbamatfunktionellen Gruppe umfasst, wobei die erste Komponente durch willkürlich sich wiederholende Einheiten gemäß der Formel dargestellt ist:



wobei

R H oder  $\text{CH}_3$  darstellt

R'  $\text{H}_2$  darstellt,

L' eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe darstellt,

A sich wiederholende Einheiten darstellt, die aus einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitet sind,

x 10 bis 90 Gew.-% darstellt und

y 90 bis 10 Gew.-% darstellt.

20. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 19, umfassend ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte Monomere, wobei mindestens ein Monomer eine primäre Carbamatgruppe daran angehängt aufweist.
21. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 19, wobei die ethylenisch ungesättigten Monomere ein oder mehrere Acrylmonomere umfassen.
22. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 19, wobei die Acrylmonomere eine primäre Carbamatgruppe umfassen.
23. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 19, wobei 10–90% der ethylenisch ungesättigten Monomere Acrylmonomere sind.
24. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 19, wobei -L- durch die Formel -COO-L' dargestellt ist, wobei L' eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist.
25. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 19, wobei die Komponente (a) ein Oligomer mit mehr als einer daran angehängten primären Carbamatgruppe umfasst, wobei das Oligomer eine Molmasse zwischen 148 und 2.000 aufweist.
26. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 15, wobei das Vernetzungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus monomeren und polymeren Melamin-Formaldehyd-Harzen, bei denen es sich um vollständig oder teilweise alkylierte, geblockte Polyisocyanate, ungeblockte Polyisocyanate, Isocyanurat-trimere der geblockten und ungeblockten Polyisocyanate, Harnstoffharze, Alkoxyharnstoffe, Polyanhydride, Polyepoxy und Polysiloxane handelt.
27. Verfahren für das Lackieren eines Substrats, umfassend die Schritte des  
(1) Aufbringen einer Beschichtungszusammensetzung, wie in Anspruch 14 definiert, auf ein Substrat und  
(2) Aussetzen des lackierten Substrats bei einer Temperatur und für eine Zeit, die ausreichen, um die Beschichtungszusammensetzung unter Bildung eines ausgehärteten Films zu vernetzen.
28. Lackierter Artikel, der durch das Verfahren gemäß Anspruch 27 erhalten wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen