



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 28 409 T2** 2005.12.01

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 005 499 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 28 409.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP98/05487**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 948 883.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/010397**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **04.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.06.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **29.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.12.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08G 18/00**  
**C09D 201/06, C08G 18/32**

(30) Unionspriorität:  
**97202585**      **22.08.1997**      **EP**

(73) Patentinhaber:  
**Akzo Nobel Coatings International B.V.,**  
**Arnhem/Arnhem, NL**

(74) Vertreter:  
**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,**  
**50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,**  
**LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:  
**HOBEL, Klaus, NL-6861 BP Oosterbeek, NL;**  
**KLINKENBERG, Huig, NL-2224 DD Katwijk, NL;**  
**NOOMEN, Arie, NL-2215 DM Voorhout, NL**

(54) Bezeichnung: **BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG ENTHALTEND EINE VERBINDUNG ENTHALTEND MINDESTENS EINE BICYCLO-ORTHOESTERGRUPPE UND MINDESTENS EINE ANDERE FUNKTIONELLE GRUPPE**

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 Erfindung bezieht sich auf eine Beschichtungszusammensetzung mit einer Verbindung, die wenigstens eine Bicycloorthoestergruppe und wenigstens eine andere funktionelle Gruppe umfasst.

**[0002]** Die Verwendung von Verbindungen, die Bicycloorthoestergruppen umfassen, in Beschichtungszusammensetzungen ist aus der US-Patentveröffentlichung Nr. 4,338,240 bekannt. In dieser Patentveröffentlichung werden die Verwendung und die Herstellung von Bicycloorthoester-funktionellen Verbindungen (im Folgenden wird Bicycloorthoester durch BOE abgekürzt) beschrieben. Beschrieben werden zum Beispiel BOE-funktionelle Verbindungen, die das Addukt von zwei Verbindungen, die eine Hydroxygruppe und eine BOE-Gruppe umfassen, und einer Verbindung, die zwei Isocyanatgruppen umfasst, sind. Die Verbindungen werden mittels kationischer Ringöffnungshomopolymerisation der BOE-Gruppen vernetzt. In diesem Fall muss die Anwesenheit von Feuchtigkeit jedoch ausgeschlossen werden. Weiterhin muss während des Polymerisationsvorgangs Energie in Form von ultravioletter, Infrarot- oder Mikrowellenstrahlung oder Wärme zugeführt werden.

**[0003]** In der früheren Patentanmeldung WO 97/31073 wird eine Beschichtungszusammensetzung beschrieben, die eine erste Verbindung mit wenigstens einer BOE-Gruppe und eine zweite Verbindung mit wenigstens zwei hydroxyreaktiven Gruppen umfasst.

**[0004]** Es hat sich jetzt gezeigt, dass eine Beschichtungszusammensetzung mit einer Verbindung, die wenigstens eine BOE-Gruppe und wenigstens eine andere funktionelle Gruppe umfasst, ähnliche Eigenschaften hat wie die Beschichtungszusammensetzungen, die durch die oben genannte frühere Patentanmeldung WO 97/31073 abgedeckt sind.

**[0005]** Eine Beschichtungszusammensetzung mit einer Verbindung, die wenigstens eine BOE-Gruppe umfasst, ist eine Zusammensetzung mit latenten Hydroxygruppen. In Gegenwart von Wasser oder Feuchtigkeit aus der Luft werden die BOE-Gruppen unter Bildung von Hydroxygruppen hydrolysiert. Diese Reaktion ist auch als Deblockierung bekannt. Während des Deblockierens werden, wenn überhaupt, nur wenige flüchtige Komponenten freigesetzt. Wenn die BOE-Gruppe in dieser Weise deblockiert wird, ist es nicht möglich, ein Homopolymer von BOE-Gruppen durch kationische Polymerisation zu erhalten. Wenn in der Beschichtungszusammensetzung jedoch hydroxyreaktive Gruppen vorhanden sind, können die deblockierten Hydroxygruppen mit den hydroxyreaktiven Gruppen reagieren, wobei ein vernetztes Polymer entsteht.

**[0006]** Die Verwendung von Verbindungen, die BOE-Gruppen umfassen, in Beschichtungszusammensetzungen hat mehrere Vorteile gegenüber der Verwendung von Verbindungen mit freien Hydroxygruppen, wie hydroxyfunktionellen reaktiven Verdünnungsmitteln, hydroxyfunktionellen Hauptbindemitteln, z.B. Polyesterpolyolen und Acrylat-Polyolen, und sogar Verbindungen, bei denen die BOE-Gruppen bereits hydrolysiert wurden.

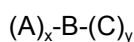
**[0007]** Erstens ist die Viskosität von Verbindungen, die BOE-Gruppen umfassen, geringer als die der entsprechenden hydrolysierten Verbindungen. Folglich wird in der Beschichtungszusammensetzung weniger viskositätsreduzierendes Lösungsmittel benötigt, das an der Luft verdampft.

**[0008]** Zweitens ist wegen der Stabilität der BOE-funktionellen Verbindungen das Verhältnis von Topfzeit zu Trocknungszeit bei Zusammensetzungen gemäß der Erfindung besonders günstig, denn Hydrolyse findet nur in Gegenwart von Wasser oder Feuchtigkeit statt.

**[0009]** Drittens haben BOE-funktionelle Verbindungen in Beschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung den Vorteil, dass durch Hydrolyse der BOE-Gruppe eine wesentliche Erhöhung der Viskosität der Zusammensetzung entsteht. Eine hohe Viskosität führt zu einer reduzierten Vorhangbildung bei der Beschichtungszusammensetzung auf dem Substrat.

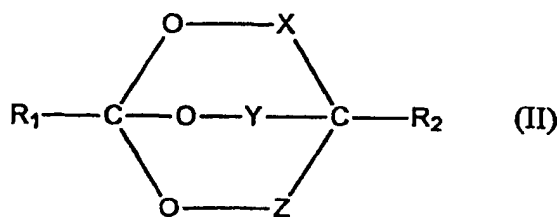
**[0010]** Schließlich hat sich gezeigt, dass die Beschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eine hohe Auftragungsdicke pro Durchgang (high build) ermöglichen.

**[0011]** Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst eine Verbindung, die wenigstens eine BOE-Gruppe und wenigstens eine andere funktionelle Gruppe, die durch die folgende Formel I



(I)

dargestellt wird, umfasst, wobei  
 x und y unabhängig aus 1 bis 10 ausgewählt werden;  
 A die Struktur gemäß der folgenden Formel II



hat, wobei

X und Z unabhängig voneinander aus linearen oder verzweigten Alk(en)ylengruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom enthalten, ausgewählt sind;

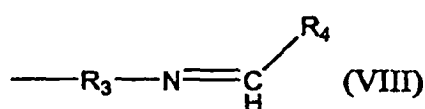
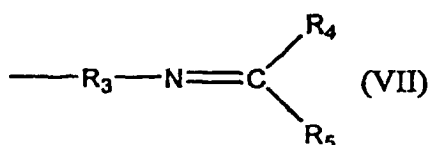
Y nichts ist oder unabhängig von X und Z aus linearen oder verzweigten Alk(en)ylengruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom enthalten, ausgewählt ist;

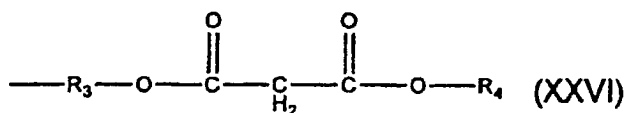
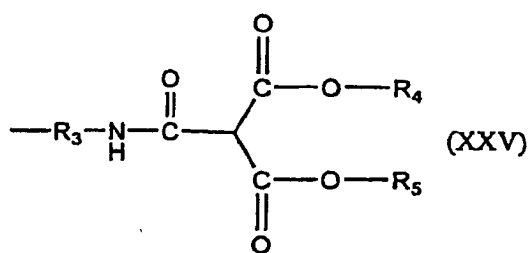
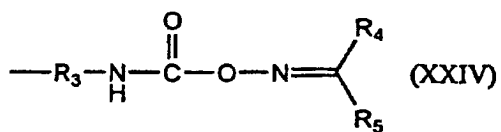
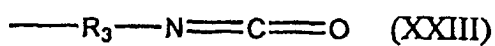
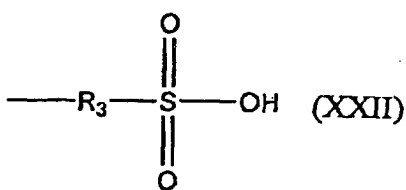
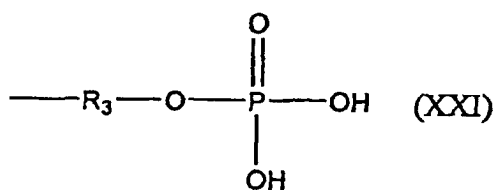
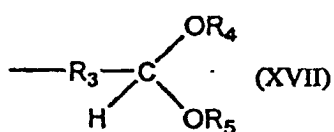
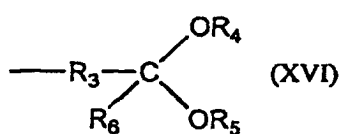
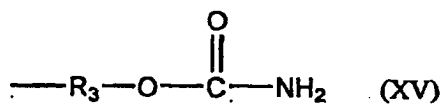
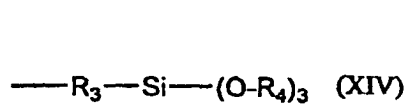
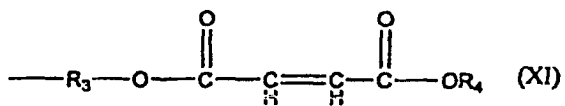
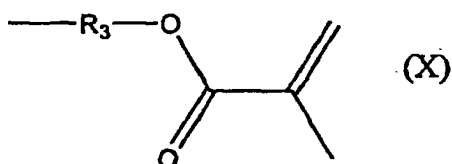
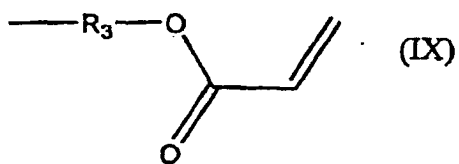
einer der Reste  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  aus der Gruppe der einwertigen Reste ausgewählt ist, die Wasserstoff, Hydroxy, Alk(en)ylgruppen mit 1-30 Kohlenstoffatomen, die linear oder verzweigt sein können und die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome und Gruppen, die aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Ester ausgewählt sind, enthalten können, umfasst;

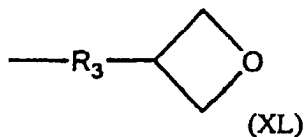
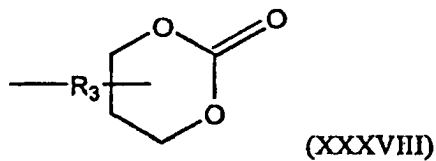
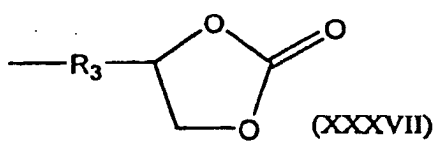
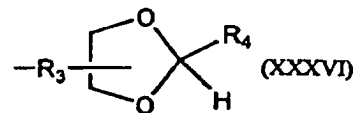
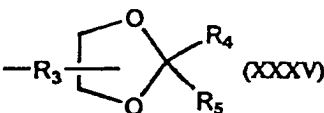
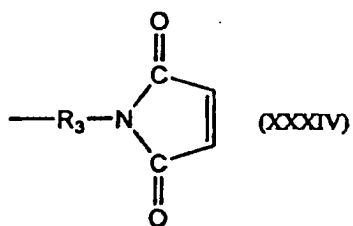
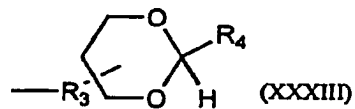
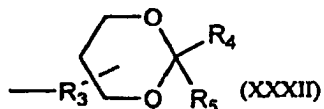
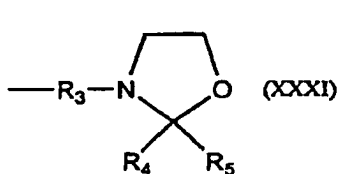
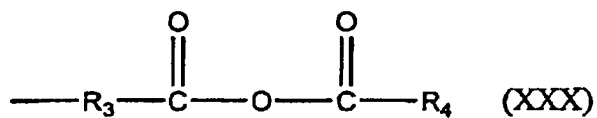
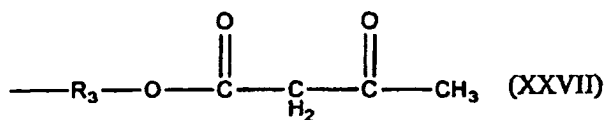
der andere Rest,  $\text{R}_2$  bzw.  $\text{R}_1$ , aus der Gruppe der zweiwertigen Reste ausgewählt ist, die Alk(en)ylengruppen mit 1-10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Gruppen linear oder verzweigt sein können und ein oder mehrere Heteroatome enthalten, und Gruppen, die aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Ester ausgewählt sind, umfasst;

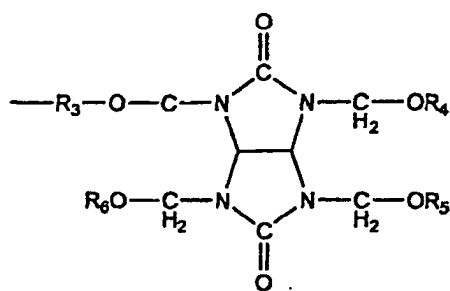
B aus der Gruppe der zweiwertigen Reste ausgewählt ist, die aromatische, aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 1-40 Kohlenstoffatomen, wobei diese Gruppen linear oder verzweigt sein können und ein oder mehrere Heteroatome enthalten, und Gruppen, die aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Sulfon, Sulfoxy, Amin, Amid, Harnstoff, Urethan und Ester ausgewählt sind, Estergruppen, Ethergruppen, Amidgruppen, Thioestergruppen, Thioamidgruppen, Urethangruppen und Harnstoffgruppen umfasst;

C eine funktionelle Gruppe ist, die aus den folgenden Formeln VII-XLIII ausgewählt ist:

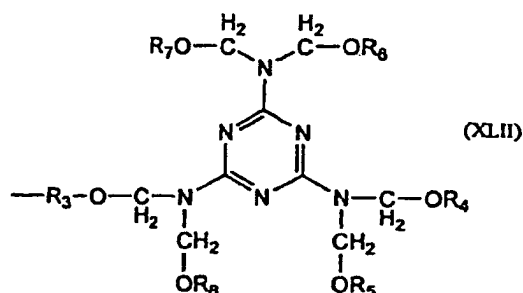




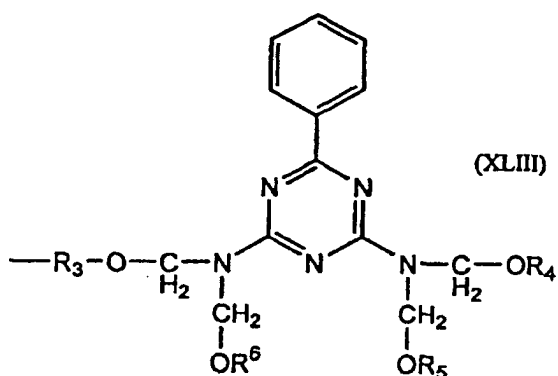




(XLI)



(XLII)



(XLIII)

wobei  $R_3$  aus der Gruppe der Alk(en)ylengruppen mit 1-10 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist, wobei die Gruppen linear oder verzweigt sein können und gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen enthalten können, die aus der Gruppe Ether, Ester, Harnstoff, Urethan, Amid und Amin ausgewählt sind, und  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander aus der Gruppe der Alk(en)ylgruppen mit 1-10 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, wobei die Gruppen linear oder verzweigt sein können.

**[0012]** Vorzugsweise sind X, Y und Z Methylen. In diesem Fall sind  $R_1$  und  $R_2$  mit einem zweiwertigen 2,6,7-Trioxabicyclo[2.2.2]octan-Rest verknüpft.

**[0013]** Vorzugsweise ist einer der Reste  $R_1$  und  $R_2$  ein einwertiger Rest, der aus der Gruppe der linearen oder verzweigten Alk(en)ylgruppen mit 1-20 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist. Besonders bevorzugt ist der einwertige Rest aus der Gruppe Methyl und Ethyl ausgewählt.

**[0014]** Vorzugsweise ist der andere Rest,  $R_2$  bzw.  $R_1$ , aus der Gruppe der Alk(en)ylengruppen mit 1-10 Kohlenstoffatomen, die ein oder mehrere Heteroatome enthalten, und Gruppen, die aus der Gruppe Sauerstoff und Stickstoff ausgewählt sind, ausgewählt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem anderen Rest,  $R_2$  bzw.  $R_1$ , um  $-O-C_{1-10}-$ .

**[0015]** Vorzugsweise ist B von einer organischen Polyisocyanatverbindung abgeleitet, die durch die Formel  $D(NCO)_k$  dargestellt wird, wobei  $k = 2$  oder mehr ist.

**[0016]** Bei der organischen Polyisocyanatverbindung kann es sich um eine aromatische, aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Verbindung, Addukte davon, wie Isocyanurate, Uretidione, Biurete oder Alphanate, oder Prepolymere davon handeln.

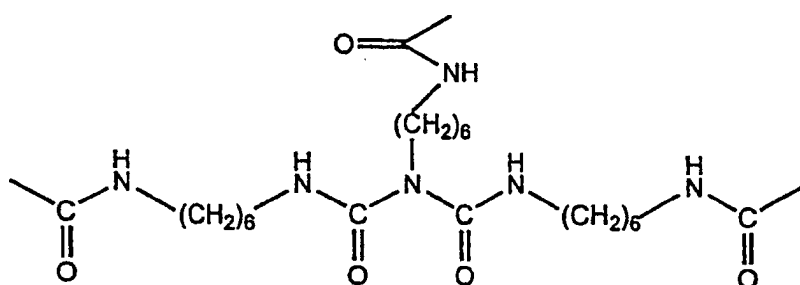
**[0017]** Beispiele für geeignete Polyisocyanate, die als Ausgangsstoffe zur Herstellung der ersten Verbindung, die wenigstens eine Bicycloorthoestergruppe und wenigstens eine andere funktionelle Gruppe umfasst, verwendet werden sollen, sind Diisocyanate, die durch die obige Formel dargestellt werden, wobei  $k = 2$  ist, wie Ethylendiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, 1,2-Propylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, 2,3-Butylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Octamethylendiisocyanat, 2-Ethyl-1,4-diisocyanatobutan, 2-Methyl-1,5-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat,  $\alpha, \alpha'$ -Dipropyletherdiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1-Isocyanato-2-isocyanatomethylcyclopentan, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Cyclohexylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 4-Methyl-1,3-cyclohexylendiisocyanat, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, 4,4'-Dicyclohexylendiisocyanatomethan, 2,4'-Dicyclohexylendiisocyanatomethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-dicyclohexylendiisocyanatomethan, Isophorondiisocyanat, m- und

p-Phenylendiisocyanat, o-, m- und p-Xylylendiisocyanat, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)benzol, 1,5-Dimethyl-2,4-bis(isocyanatomethyl)benzol, 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat,  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Tetramethyl-o-, -m- und -p-xylylendiisocyanat, 2,4'- und 4,4'-Diphenylendiisocyanatomethan, 4,4'-Diphenylendiisocyanat, 3,3'-Dichlor-4,4'-diphenylendiisocyanat, Naphthalen-1,5-diisocyanat und trans-Vinylidendiisocyanat.

**[0018]** Weitere Polyisocyanate sind Triisocyanate, die durch die obige Formel dargestellt werden, wobei  $k = 3$  ist, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat, 1,3,5-Triisocyanatobenzol, 2,4,6-Toluoltriisocyanat, 4,4',4''-Triphenylmethantriisocyanat und das Addukt von Trimethylolpropan und m-Tetramethylxylylendiisocyanat, sowie Polyisocyanate, die durch die obige Formel dargestellt werden, wobei  $k = 4$  oder mehr ist, wie Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, die durch Phosgenieren von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden, und (Co)polymere von isocyanatfunktionellen Monomeren, wie  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat.

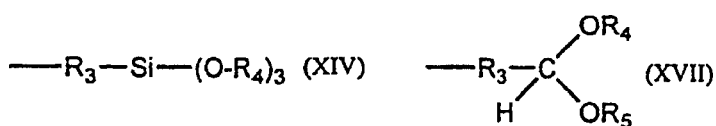
**[0019]** Beispiele für Biuret-, Isocyanurat-, Allophanat- und Uretidion-Addukte sind das Addukt von zwei Molekülen Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat und einem Diol, wie Ethylenglycol, das Addukt von drei Molekülen Hexamethylendiisocyanat und einem Molekül Wasser, das Addukt von einem Molekül Trimethylolpropan und 3 Molekülen Isophorondiisocyanat, das Addukt von einem Molekül Pentaerythrit und 4 Molekülen Toluoldiisocyanat, das Isocyanurat von Hexamethylendiisocyanat, das von Bayer unter der Handelsbezeichnung Desmodur<sup>®</sup> N3390 erhältlich ist, das Uretidion von Hexamethylendiisocyanat, das von Bayer unter der Handelsbezeichnung Desmodur<sup>®</sup> N3400 erhältlich ist, das Allophanat von Hexamethylendiisocyanat, das von Bayer unter der Handelsbezeichnung Desmodur<sup>®</sup> LS 2101 erhältlich ist, das Biuret von Hexamethylendiisocyanat, das von Bayer unter der Handelsbezeichnung Desmodur<sup>®</sup> N75 erhältlich ist, und das Isocyanurat von Isophorondiisocyanat, das von Hüls unter der Handelsbezeichnung Vestanat T1890 erhältlich ist.

**[0020]** Ein bevorzugtes Polyisocyanat als Vertreter von  $D(NCO)_k$  ist das Biuret von Hexamethylendiisocyanat, so dass B die folgende chemische Struktur hat:

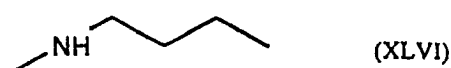
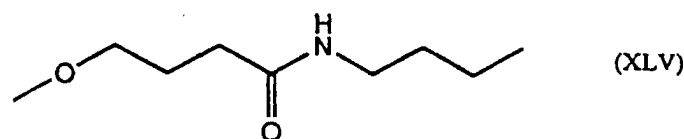
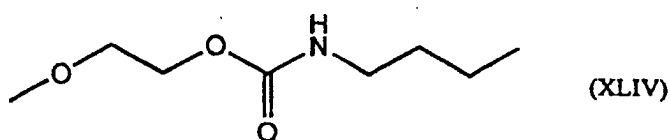


**[0021]** Vorzugsweise ist  $x + y = k$ .

**[0022]** Vorzugsweise ist C aus den Formeln XIV und XVII ausgewählt:



wobei  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  wie oben definiert sind. Besonders bevorzugt sind  $R_4$  und  $R_5$  Methyl oder Ethyl, und  $R_3$  ist eine Gruppe, die aus den folgenden Formeln XLIV-XLVI ausgewählt ist:



**[0023]** Die Verbindung, die wenigstens eine BOE-Gruppe und wenigstens eine andere funktionelle Gruppe

umfasst, ist zur Selbstvernetzung befähigt. Dies gilt insbesondere für eine Verbindung gemäß Formel I, bei der C aus den Formeln XIV, XVI, XVII, XXIII, XXIV, XXV, XXX, XXXIX, XL, XLI, XLII und XLIII ausgewählt ist. Dementsprechend kann die Beschichtungszusammensetzung in einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung nur diese Verbindung als reaktive Verbindung enthalten.

**[0024]** In einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung kann eine zweite Verbindung, die wenigstens zwei hydroxyreaktive Gruppen umfasst, in der Beschichtungszusammensetzung gemäß der Erfindung vorhanden sein. Die hydroxyreaktiven Gruppen sind aus der Gruppe der Isocyanat-, Epoxy-, Acetal-, Carboxy-, Anhydrid- und Alkoxysilangruppen ausgewählt. Auch Gemische dieser Gruppen in einer einzigen Verbindung sind mitumfasst. Alternativ dazu kann die zweite Verbindung auch ein Aminoharz sein.

**[0025]** Beispiele für Verbindungen, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen, sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polyisocyanate, Addukte davon, wie Isocyanurate, Uretidione, Biurete oder Alphanate, oder Prepolymere davon.

**[0026]** Die Polyisocyanate sind aus der oben genannten Gruppe ausgewählt, die durch die Formel  $D(NCO)_k$  und Gemische davon dargestellt wird. Die oben genannten Polyisocyanate, Addukte und Prepolymere davon können in Form von blockierten Isocyanaten vorhanden sein, wie der Fachmann weiß. Bevorzugt ist das Isocyanurat von Hexamethylendiisocyanat.

**[0027]** Beispiele für Verbindungen, die wenigstens zwei Epoxygruppen umfassen, sind feste oder flüssige Epoxyverbindungen, wie die Di- oder Polyglycidylether von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Hydroxyverbindungen, wie Ethylenglycol, Glycerin, Cyclohexandiol, einkernige zwei- oder mehrwertige Phenole, Bisphenole, wie Bisphenol-A und Bisphenol-F, und mehrkernige zwei- oder mehrwertige Phenole, Polyglycidylether von Phenol-Formaldehyd-Novolac, epoxidiertes Divinylbenzol, Epoxyverbindungen, die eine Isocyanuratgruppe umfassen, ein epoxidiertes Polyalkylen, wie epoxidiertes Polybutadien, Hydantoin-Epoxyharze, Epoxyharze, die durch Epoxidieren von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Alkenen erhalten werden, wie Dipentendioxid, Dicyclopentadiendioxid und Vinylcyclohexendioxid, sowie Glycidylgruppen umfassende Harze, wie Polyester oder Polyurethane mit zwei oder mehr Glycidylgruppen pro Molekül, oder Gemische der oben genannten Epoxyverbindungen. Vorzugsweise werden die oben genannten cycloaliphatischen Verbindungen, die zwei oder mehr Epoxygruppen umfassen, verwendet.

**[0028]** Alternativ dazu wird ein (Co)polymer von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die Epoxygruppen umfassen, wie Glycidyl(meth)acrylat, N-Glycidyl(meth)acrylamid und/oder Allylglycidylether, und gegebenenfalls einem oder mehreren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren verwendet.

**[0029]** Beispiele für Verbindungen, die wenigstens zwei Acetalgruppen umfassen, sind unter anderem in den Patentveröffentlichungen US 4,788,288, US 4,864,055, US 5,155,170 und US 5,336,807 offenbart. Weitere geeignete acetalfunktionelle Verbindungen sind Verbindungen, die man erhält, indem man Aminobutyraldehyd-di(m)ethylacetal (ABDA) und Carbonsäureester-, Isocyanat- oder Cyclocarbonat-funktionelle (Co)oligomere oder (Co)polymere, z.B. Polyester, Polyacrylat und Polyurethan, miteinander umsetzt. Ein Beispiel für ein solches Polymer ist das Copolymer von Glycerincyclocarbonatmethacrylat und Styrol. Außerdem können auch Gemische von Verbindungen; die wenigstens zwei Acetalgruppen umfassen, eingesetzt werden.

**[0030]** Beispiele für Verbindungen, die wenigstens zwei Carboxygruppen umfassen, sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polycarbonsäuren, wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Dimerfettsäure, Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Hexahydroendomethylenetetrahydrophthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, 3,6-Dichlorphthalsäure, Tetrachlorphthalsäure und Gemische davon.

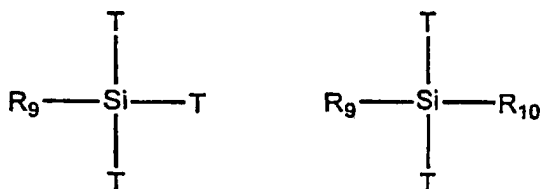
**[0031]** Beispiele für anhydridfunktionelle Verbindungen sind radikalische Polymere eines Monomers in Form eines ungesättigten cyclischen Anhydrids, z.B. Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Citraconsäureanhydrid. Weiterhin können auch Copolymere der Anhydridmonomere und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden. Diese Copolymere können 10-50 Gew.-% Anhydridgruppen enthalten. Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere sind Styrol, substituiertes Styrol, Vinylchlorid, Vinylacetat und Ester von Acryl- oder Methacrylsäure, z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2,2,5-Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat und Isobornyl(meth)acrylat. Das anhydridfunktionelle (Co)polymer kann kleine Mengen, z.B. 1 bis 10 Gew.-%, ethylenisch

ungesättigte Carbonsäuregruppen, z.B. (Meth)acrylsäure, enthalten. Das Molekulargewicht des anhydridfunktionellen (Co)polymers beträgt vorzugsweise 1000-50 000.

**[0032]** Wenn die Beschichtungszusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung als Decklack verwendet wird, kann das oben genannte ethylenisch ungesättigte Monomer vorzugsweise in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 zu dem Anhydridmonomer verwendet werden, wie es in US 4,798,745 beschrieben ist.

**[0033]** Alternativ dazu kann die anhydridfunktionelle Verbindung auch ein Addukt eines Anhydridmonomers und eines Polymers, das eine funktionelle Gruppe umfasst, sein. Beispiele für solche Addukte sind: das Addukt von Polybutadien oder eines Butadien/Styrol-Copolymers und Maleinsäureanhydrid, das Addukt von Maleinsäureanhydrid und einem Styrol/Allylalkohol-Copolymer, das mit einer ungesättigten Fettsäure verestert ist, Harzen aus Terpen und Maleinsäureanhydrid; Addukte von hydroxygruppenhaltigen Polymeren und Anhydridmonomeren, z.B. Copolymere von Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Styrol/Allylalkohol und einer Tricarbonsäureverbindung, die Anhydridgruppen bilden kann, wie es in EP-A-0 025 917 beschrieben ist, das Addukt von Trimellithsäureanhydrid und einem Polyol, wie es in EP-A-0 134 691 beschrieben ist, und das Addukt eines thiolgruppenhaltigen Polymers und eines ungesättigten cyclischen Anhydrids, wie Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Citraconsäureanhydrid. Außerdem können auch Gemische von anhydridfunktionellen Verbindungen eingesetzt werden.

**[0034]** Beispiele für alkoxysilanfunktionelle Verbindungen sind Alkoxysilane der folgenden allgemeinen Formel:



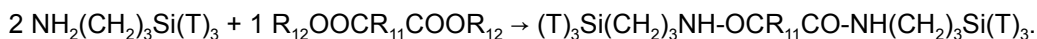
wobei T eine hydrolysierbare Gruppe, wie  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  oder  $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ , ist und  $\text{R}_9$  und  $\text{R}_{10}$  reaktive Gruppen sind, die unabhängig voneinander ausgewählt werden. Beispiele für solche reaktiven Gruppen sind Vinyl-, Aminoalkyl-, Epoxyalkyl- und Methacryloylalkylgruppen. Außerdem können auch Reaktionsprodukte von alkoxysilanfunktionellen Verbindungen und Gemischen von alkoxysilanfunktionellen Verbindungen und/oder Reaktionsprodukten davon eingesetzt werden.

**[0035]** Beispiele für vinylfunktionelle Alkoxysilane sind Vinyltriethoxysilan und Vinyltrimethoxysilan. Als Beispiel für ein Reaktionsprodukt eines vinylfunktionellen Alkoxysilans sei das Silikonharz erwähnt, das durch die Reaktion von  $(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_x(\text{R}_2\text{SiO})_y$  und Styrol gebildet wird.

**[0036]** Reaktionsprodukte von aminofunktionellen Alkoxysilanen können hergestellt werden, indem man solche Silane mit anorganischen Säuren HA umsetzt:



wobei A der Säurerest ist, oder mit Estern von organischen Säuren  $\text{R}_{11}(\text{COOR}_{12})_n$  umgesetzt, wobei n eine ganze Zahl von wenigstens 1 ist,  $\text{R}_{11}$  ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls ungesättigter Alkanrest ist und  $\text{R}_{12}$  eine Niederalkylgruppe, z.B. eine  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylgruppe, ist, z.B.:



**[0037]** Zum Beispiel ist das Addukt von 1 mol Diethylmalonat und 2 mol 3-Aminopropyltrimethoxysilan eine geeignete alkoxysilanhaltige Verbindung. Ebenfalls geeignet für die Verwendung sind Reaktionsprodukte von aminofunktionellen Alkoxysilanen und isocyanatfunktionellen Verbindungen.

**[0038]** Ein Beispiel für ein Reaktionsprodukt einer epoxyfunktionellen Silanverbindung ist das Reaktionsprodukt von  $\beta$ -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan und Aminen, Säuren und Alkoholen.

**[0039]** Beispiele für Reaktionsprodukte von Methacryloxyalkyltrialkoxysilan sind Reaktionsprodukte von  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan und  $\gamma$ -Methacryloxypropyltri( $\beta$ -methoxyethoxy)silan und vinylfunktionellen

len Monomeren, wie Styrol und Methacrylat.

**[0040]** Beispiele für geeignete Aminoharze sind Harnstoffharze, Guanaminharze und Melaminharze sowie Gemische davon. Beispiele für Harnstoffharze sind veretherter Methylolharnstoff, Butylharnstoff und Isobutylharnstoff. Ein Beispiel für ein Guanaminharz ist Tetra(methoxymethyl)benzoguanamin. Beispiele für Melaminharze sind Hexa(methoxymethyl)melamin (HMMM) und isobutyliertes Melamin.

**[0041]** Zusätzlich zu der offenbarten ersten Verbindung, die wenigstens eine BOE-Gruppe und wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe umfasst, und gegebenenfalls der zweiten, hydroxyreaktiven Verbindung können auch dritte Verbindungen in der Beschichtungszusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung vorhanden sein. Solche Verbindungen können Hauptbindemittel und/oder reaktive Verdünnungsmittel sein, die reaktive Gruppen umfassen, die mit den oben genannten hydroxyfunktionellen Verbindungen und/oder hydroxyreaktiven Verbindungen vernetzt werden können. Beispiele dafür sind hydroxyfunktionelle Bindemittel, z.B.

**[0042]** Polyesterpolyole, wie sie bei H. Wagner et al., Lackkunstharze, 5. Auflage, 1971 (Carl Hanser Verlag München), beschrieben sind, Polyetherpolyole, Polyacrylatpolyole, Polyurethanpolyole, Celluloseacetobutyrat, hydroxyfunktionelle Epoxyharze, Alkyde und dendrimere Polyole, wie sie in WO 93/17060 beschrieben sind. Außerdem können auch hydroxyfunktionelle Oligomere und Monomere, wie Ricinusöl und Trimethylolpropan, vorhanden sein. Schließlich können auch Ketonharze, Aspargylsäureester sowie latente oder nichtlatente aminofunktionelle Verbindungen, wie Oxazolidine, Ketimine, Aldimine, Diimine, sekundäre Amine und Polyamine, vorhanden sein. Diese und andere Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und sind unter anderem in US 5,214,086 erwähnt.

**[0043]** Das Verhältnis von hydroxyreaktiven Gruppen zu Hydroxygruppen liegt im Bereich von 50 bis 300 Äqu.-%, vorzugsweise 70 bis 250 Äqu.-%.

**[0044]** Die Erfindung umfasst weiterhin ein Verfahren zur Härtung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung. Insbesondere müssen die latenten Hydroxygruppen der BOE-Gruppe der ersten Verbindung deblockiert und mit den hydroxyreaktiven Gruppen der ersten und/oder zweiten Verbindung umgesetzt werden, damit die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung gehärtet werden kann.

**[0045]** Das Deblockieren der latenten Hydroxygruppen der BOE-Gruppe findet unter dem Einfluss von Wasser in Form von z.B. Feuchtigkeit aus der Luft oder hinzugefügtem Wasser statt. Dieses Deblockieren wird vorzugsweise durch einen ersten Katalysator katalysiert, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Lewis-Säuren, wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{ZrCl}_4$  und organische Komplexe davon, z.B.  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , und Brønsted-Säuren. Vorzugsweise werden Brønsted-Säuren mit einem  $\text{pK}_a < 3$  verwendet, wie Mono- oder Dialkylphosphat, eine Carbonsäure mit wenigstens einem Chlor- und/oder Fluoratom, eine Alkyl- oder Arylsulfonsäure oder eine (Alkyl)phosphorsäure, insbesondere Methansulfonsäure, para-Toluolsulfonsäure, gegebenenfalls substituierte Naphthalinsulfonsäuren, Dodecylbenzolsulfonsäure, Dibutylphosphat, Trichloressigsäure, Phosphorsäure und Gemische davon.

**[0046]** Falls gewünscht, können diese ersten Katalysatoren blockiert sein, was zur Freisetzung der Lewis- oder Brønsted-Säure unter dem Einfluss von z.B. elektromagnetischer Strahlung (Licht oder UV), Wärme oder Feuchtigkeit führt. Säureerzeugende Photoinitiatoren sind unter anderem in G. Li Bassi et al., "Photoinitiators for the Simultaneous Generation of Free Radicals and Acid Hardening Catalysts", Radcure '86 Proceedings, beschrieben, z.B. 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-[4-methylphenylsulfonyl]propan-1-on (MDTA) von Fratelli Lamberti Spa, Varese, Italien. Alternativ dazu können auch Lewis-Säure erzeugende Verbindungen, wie Irgacure® 261 von Ciba Geigy und Trimethylsilylbenzolsulfonsäureester verwendet werden.

**[0047]** Der erste Katalysator kann allein oder als Gemisch von Katalysatoren in effektiven Mengen verwendet werden. Der Ausdruck "effektive Menge" hängt in diesem Fall von der Verwendung der ersten Verbindung ab, die wenigstens eine BOE-Gruppe und wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe umfasst. Wenn die erste Verbindung als Hauptbindemittel verwendet wird, muss ausreichend Katalysator vorhanden sein, um praktisch alle BOE-Gruppen zu hydrolysieren. Wenn die erste Verbindung jedoch in erster Linie als reaktives Verdünnungsmittel verwendet wird, während andere Verbindungen als Hauptbindemittel vorhanden sind, wird die Hydrolyse wenigstens eines Teils der BOE-Gruppen ausreichen.

**[0048]** Mengen von 0 bis 10 Gew.-% relativ zu den BOE-Gruppen des ersten Katalysators können ausreichend sein. Vorzugsweise werden 0,3 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-%, vorhanden sein.

**[0049]** Die Reaktion der deblockierten Hydroxygruppen der BOE-funktionellen Verbindung, der hydroxyreaktiven Gruppen der zweiten Verbindung und gegebenenfalls dritter Verbindungen, die in der Zusammensetzung vorhanden sind und Hydroxygruppen oder hydroxyreaktive Gruppen umfassen, findet vorzugsweise unter dem Einfluss eines zweiten Katalysators statt. Solche Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt. Der zweite Katalysator wird in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Festsubstanz (d.h. die Menge der ersten Verbindung, die wenigstens eine BOE-Gruppe und wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe umfasst, und gegebenenfalls der zweiten hydroxyreaktiven Verbindung sowie der oben genannten dritten Verbindungen) verwendet.

**[0050]** Als Beispiel für die verschiedenen hydroxyreaktiven Gruppen seien die folgenden Katalysatoren erwähnt. Polyisocyanate: Dimethylzinndilaurat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Zinnoctoat, Zinkoctoat, Aluminiumchelate und Dimethylzinnchlorid; Polyepoxyverbindungen: tertiäre Amine und Lewis-Säuren, wie  $\text{BF}_3$  oder organische Komplexe davon; Polyacetalverbindungen: para-Toluolsulfonsäure und Dodecylbenzolsulfonsäure; Polycarbonsäureverbindungen: Dodecylbenzolsulfonsäure; Polyanhydridverbindungen: zinnorganische Verbindungen; Alkoxysilanverbindungen: zinnorganische Verbindungen, Phosphorsäure, para-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure und tertiäre Amine; sowie Aminoharze: Dodecylbenzolsulfonsäure.

**[0051]** Wie man anhand des obigen feststellen kann, können der erste und der zweite Katalysator in einigen Beschichtungszusammensetzungen derselbe sein. In diesem Fall kann die Menge des Katalysators höher sein, als es für den ersten oder zweiten Katalysator allein angegeben ist.

**[0052]** Die Beschichtungszusammensetzung gemäß der Erfindung kann Bestandteil eines Mehrkomponentensystems, zum Beispiel eines Zwei-Komponenten-Systems, sein. Alternativ dazu kann auch ein dreikomponentiges System eingesetzt werden.

**[0053]** Außerdem kann eine Beschichtungszusammensetzung, wie sie beschrieben wurde, die üblichen Additive enthalten, wie Lösungsmittel, Pigmente, Füllstoffe, Verlaufmittel, Emulgatoren, Schaumverhütungsmittel und Viskositätsmodifikatoren, Reduktionsmittel, Antioxidantien, HALS-Stabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Wasserfänger, wie Molekularsiebe, und Absetzverhinderungsmittel.

**[0054]** Die Auftragung auf ein Substrat kann über ein beliebiges Verfahren erfolgen, das dem Fachmann bekannt ist, z.B. durch Walzen, Sprühen, Streichen, Fließbeschichtung, Tauchen und Walzenbeschichtung. Vorzugsweise wird die Beschichtungszusammensetzung, wie sie beschrieben wurde, durch Sprühen aufgetragen.

**[0055]** Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auf ein beliebiges Substrat aufgetragen werden. Bei dem Substrat kann es sich zum Beispiel um Metall, z.B. Eisen, Stahl und Aluminium, Kunststoff, Holz, Glas, synthetisches Material, Papier, Leder oder eine andere Beschichtungsschicht handeln. Die andere Beschichtungsschicht kann aus der Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung bestehen, oder es kann sich um eine andere Beschichtungszusammensetzung handeln. Die Beschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zeigen eine besondere Eignung als Klarlack (Überdecklack, auf Wasser- und Lösungsmittelbasis), Grundlack, pigmentierter Decklack, Grundierung und Füllstoffe. Die Zusammensetzungen sind besonders gut geeignet für die Reparaturlackierung von Kraftfahrzeugen und Transportfahrzeugen und für die Lackierung großer Transportfahrzeuge, wie Züge, Lastwagen, Busse und Flugzeuge.

**[0056]** Die aufgetragene Beschichtungszusammensetzung kann sehr effektiv bei einer Temperatur von z.B. 0-50 °C gehärtet werden. Falls gewünscht, kann die Beschichtungszusammensetzung gebrannt werden, z.B. bei einer Temperatur im Bereich von 50-150 °C. Dies ist besonders gut geeignet für Beschichtungszusammensetzungen, die eine Verbindung der Formel I umfassen, wobei C aus den Formeln XV, XXIV, XXV, XXVI, XXXVII, XXXVIII, XLI, XLII und XLIII ausgewählt ist.

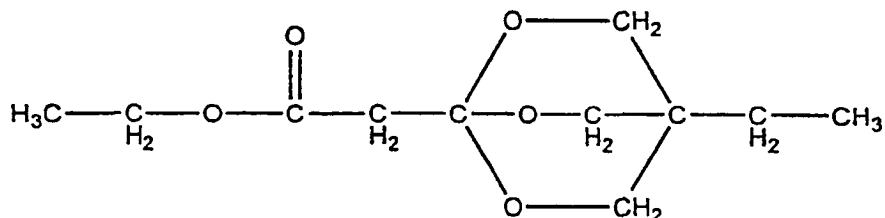
**[0057]** Verbindungen der Formel I, bei denen C aus den Formeln IX, X, XI, XII, XIII und XXXIV ausgewählt ist, sind besonders gut für Beschichtungszusammensetzungen geeignet, bei denen ein zusätzlicher Vernetzungsschritt durchgeführt werden muss. Dann können Radikalstarter in der Beschichtungszusammensetzung mitverwendet werden, vorzugsweise Radikalstarter, die durch UV oder Tageslicht aktiviert werden.

**[0058]** In der früheren Patentanmeldung WO 97/31073 wurde erwähnt, dass BOE-funktionelle Verbindungen hergestellt werden können, indem man die entsprechenden esterfunktionellen Oxetanverbindungen mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , wie es von E.J. Corey et al., Tetrahedron Letters, 24 (1983), 5. 5571-5574, beschrieben ist, oder mit einer katalytischen Menge einer starken Brønsted- oder Lewis-Säure oder organischen Komplexen davon um-

setzt.

**[0059]** Es hat sich jetzt überraschend gezeigt, dass diese Umwandlung in Gegenwart einer katalytischen Menge Dibutylzinnoxid durchgeführt werden kann. Insbesondere hat sich bei der Reaktion von Diethylmalonat und 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan gezeigt, dass die Umsetzung oberhalb von 180 °C in Gegenwart von wenigstens 20 ppm dieses Katalysators, vorzugsweise 20-2000 ppm, bezogen auf die Oxetanverbindung, stattfindet. Vorzugsweise liegt die Reaktionstemperatur im Bereich von 190 bis 240 °C, besonders bevorzugt 200 bis 240 °C. Die Reaktionszeit liegt im Bereich von 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise 2 bis 8 Stunden.

**[0060]** Eine Verbindung gemäß der folgenden chemischen Struktur wird gebildet:



**[0061]** Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele

**[0062]** In den Beispielen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

para-Toluolsulfonsäure:	PTSA
Dibutylzinndilaurat:	DBTL
Methylethylketon:	MEK
Dodecylbenzolsulfonsäure:	DDBSA

**[0063]** In den Beispielen werden die folgenden Verbindungen verwendet:

Byk 306 ist ein Fließverbesserer von Byk Chemie.

Nacure 5076 ist 70% DDBSA in Isopropanol von King Industries.

**[0064]** Desmodur<sup>®</sup> N3390 ist ein aliphatisches Polyisocyanat auf der Basis des Isocyanurats von Hexamethylendiisocyanat von Bayer (Feststoffgehalt 90% in Butylacetat). Desmodur<sup>®</sup> N75 ist ein aliphatisches Polyisocyanat auf der Basis des Biurets von Hexamethylendiisocyanat von Bayer (Feststoffgehalt 75% in Methoxypropanolacetat/Xylol (1/1)).

**[0065]** MDUS 114 ist ein Copolymer von  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat und Butylacrylat (0,28:0,72 Äquivalente), an das Aminobutyraldehyddimethylacetal äquimolar zu Isocyanat addiert ist (Feststoffgehalt 67% in Butylacetat; Acetal-Äquivalentgewicht 1091).

**[0066]** Wenn nichts anderes gesagt ist, werden die Eigenschaften der Beschichtungszusammensetzungen und der resultierenden Filme wie folgt gemessen:

Eine Beschichtung ist "handtrocken", wenn der durch festes Drücken mit dem Daumen gebildete Eindruck nach 1 oder 2 Minuten verschwindet.

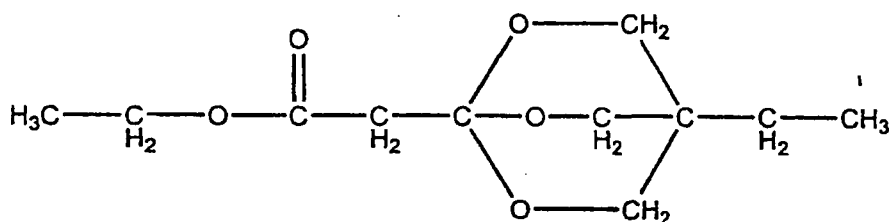
**[0067]** Die MEK-Beständigkeit wird gemessen, indem man den Film eine Minute lang Methylethylketon aussetzt. Bei den Testergebnissen bedeutet 0, dass der Film vollständig aufgelöst wurde, und 5 bedeutet, dass der Film überhaupt nicht beschädigt wurde.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von 4-Ethyl-1-(ethoxycarbonylmethyl)-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan BOE 1

**[0068]** In einen 4-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einer Destillationskolonne, einem Stickstoffein- und -auslass, einem Heizmantel, einem Thermoelement und einer Vakuumpumpe ausgestattet war, wurden 1920 g Diethylmalonat (12 mol), 464 g 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan (4 mol) und 2,5 g Dibutylzinnoxid eingefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 140 °C erhitzt, und bei dieser Temperatur begann die Ethanoldestillation. Die Reaktionstemperatur wurde während 6 Stunden allmählich auf 200 °C erhöht. Während dieser Zeit

wurden 171 g Ethanol als Destillat aufgefangen. Die Temperatur wurde auf 100 °C gesenkt, und der Druck wurde durch Anlegen von Vakuum auf 29 mbar gesenkt. Das überschüssige Diethylmalonat wurde abdestilliert. Der Druck wurde weiter auf 0,03 mbar gesenkt, und die Temperatur wurde allmählich auf 156 °C erhöht. Drei Fraktionen Destillat wurden aufgefangen. Die dritte Fraktion (100-104 °C/0,03 mbar) bestand aus 379 g, die laut GC-Analyse 75% 4-Ethyl-1-(ethoxycarbonylmethyl)-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan mit der folgenden Struktur enthielten:



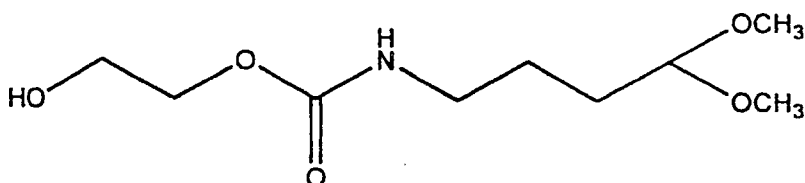
**[0069]** Die BOE-Struktur wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse bestätigt ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ ): 0,85 (t,3H, $\text{CH}_3$ ); 1,2-1,3 (m,5H, $\text{CH}_3$  &  $\text{CH}_2$ ); 2,71 (s,2H, $\text{CH}_2$ ); 3,93 (s,6H,3 $\text{CH}_2$ ); 4,19 (q,2H, $\text{CH}_2$ ).

### Beispiel 2

Herstellung einer acetal- und BOE-funktionellen Verbindung (BOE 2)

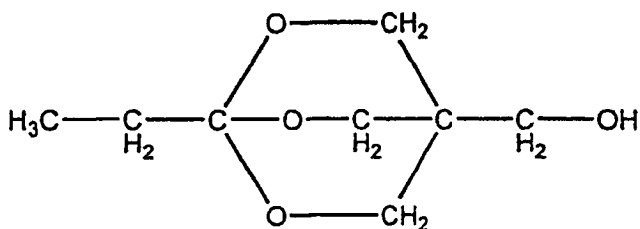
A: Herstellung einer hydroxy- und acetalfunktionellen Verbindung

**[0070]** In einen 250-ml-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Stickstoffein- und -auslass, einem Heizmantel, einem Thermoelement und einem Tropftrichter ausgestattet war, wurden 44 g Ethylencarbonat (0,5 mol) und 50 g 2-Methoxypropylacetat eingefüllt und bei Raumtemperatur gerührt, bis alles aufgelöst war. 66,5 g Aminobutyraldehyddimethylacetal (0,5 mol) wurden während 30 Minuten zu der Lösung gegeben. Während der Zugabe stieg die Temperatur auf 35 °C. Nach der Zugabe wurde das Gemisch auf 80 °C erhitzt und 6 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Eine Analyse der resultierenden Lösung zeigte eine Aminzahl von 4,5 mg KOH/g, was einer Umsetzung von Aminobutyraldehyddimethylacetal von 97,5% entspricht.



B: Herstellung von 4-Methylol-1-ethyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan

**[0071]** In einen 4-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einer Destillationskolonne, einem Stickstoffein- und -auslass, einem Heizmantel, einem Thermoelement und einer Vakuumpumpe ausgestattet war, wurden 704 g Triethylorthopropionat (4 mol), 528 g Pentaerythrit (4 mol), 400 g Diethylenglycoldimethylether und 1,2 g PTSA eingefüllt, und es wurde auf 83 °C erhitzt. Die Temperatur wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden allmählich auf 150 °C erhöht. Während dieser Zeit wurden 1050 ml Destillat erhalten, das aus einem Gemisch von Ethanol und Diethylenglycoldimethylether bestand. Die Temperatur wurde auf 100 °C gesenkt. Vakuum wurde angelegt, um den restlichen Diethylenglycoldimethylether zu entfernen (60 mbar). Der Druck wurde auf 0,02 mbar gesenkt, und 613 g Destillat wurden als farbloses Öl aufgefangen, das bei 90 °C/0,02 mbar siedete. Für das Öl wurde anhand seines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums die folgende Struktur identifiziert:



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ ): 0,9 (t,3H, $\text{CH}_3$ ); 1,6 (q,2H, $\text{CH}_2$ ); 2,7 (t,1H,OH); 3,4 (d,2H, $\text{CH}_2$ ); 3,9 (s,6H,3  $\text{CH}_2$ ).

## C: Herstellung von BOE 2:

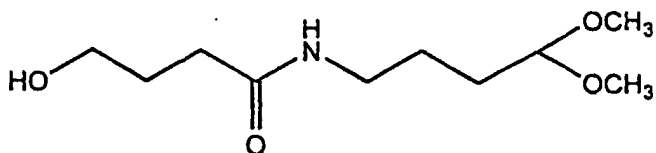
**[0072]** In einen 500-ml-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Stickstoffein- und -auslass, einem Heizmantel, einem Thermoelement und einem Tropftrichter ausgestattet war, wurden 53 g Desmodur® N75, das Biuret von Hexamethylendiisocyanat (0,2 Äquivalente), 40 g 2-Methoxypropylacetat und 1 g Dibutylzinndilaurat eingefüllt. Ein Gemisch von 100 g 2-Methoxypropylacetat, 17,4 g 4-Methylol-1-ethyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan wurde so hergestellt, wie es in Beispiel 2B angegeben ist (0,1 mol), und 32,3 g der hydroxyfunktionellen Acetalverbindung, die so hergestellt wurde, wie es in Beispiel 2A angegeben ist (0,1 mol), wurden während 45 Minuten bei Raumtemperatur hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang bei 70 °C gerührt. Nach dieser Zeit zeigte das IR-Spektrum die Abwesenheit von Isocyanatgruppen an (kein Signal bei 2270 cm<sup>-1</sup>). 2-Methoxypropylacetat wurde zum Teil abdestilliert, bis ein Feststoffgehalt von 60% erreicht wurde.

## Beispiel 3

## Herstellung einer acetal- und BOE-funktionellen Verbindung (BOE 3)

## A: Herstellung einer hydroxy- und acetalfunktionellen Verbindung

**[0073]** In einen Kolben, der wie in Beispiel 2A ausgestattet war, wurden 43 g  $\gamma$ -Butyrolacton (0,5 mol) eingefüllt. 66,5 g Aminobutyraldehyddimethylacetal (0,5 mol) wurden während 30 Minuten zu der Lösung gegeben. Nach der Zugabe wurde das Gemisch auf 100 °C erhitzt und 6 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Eine Analyse der resultierenden Lösung zeigte eine Aminzahl von 5,8 mg KOH/g, was einer Umsetzung von Aminobutyraldehyddimethylacetal von 98% entspricht.



## B: Herstellung von BOE 3

**[0074]** In einen Kolben, der wie in Beispiel 2C ausgestattet war, wurden 53 g Desmodur® N75 (0,2 Äquivalente), 40 g 2-Methoxypropylacetat und 1 g Dibutylzinndilaurat eingefüllt. Ein Gemisch von 100 g 2-Methoxypropylacetat, 17,4 g 4-Methylol-1-ethyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan, das so hergestellt wurde, wie es in Beispiel 2B angegeben ist (0,1 mol), und 21,9 g der hydroxyfunktionellen Acetalverbindung, die so hergestellt wurde, wie es in Beispiel 3A angegeben ist (0,1 mol), wurden während 45 Minuten bei Raumtemperatur hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang bei 70 °C gerührt. Nach dieser Zeit zeigte das IR-Spektrum die Abwesenheit von Isocyanatgruppen an (kein Signal bei 2270 cm<sup>-1</sup>). 2-Methoxypropylacetat wurde zum Teil abdestilliert, bis ein Feststoffgehalt von 60% erreicht wurde.

## Beispiel 4

## Herstellung einer siloxan- und BOE-funktionellen Verbindung (BOE 4)

**[0075]** In einen Kolben, der wie in Beispiel 2C ausgestattet war, wurden 66,3 g Desmodur® N75 (0,25 Äquivalente), 50 g 2-Methoxypropylacetat und 1,1 g Dibutylzinndilaurat gegeben. Ein Gemisch von 50 g 2-Methoxypropylacetat und 21,8 g 4-Methylol-1-ethyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan, das so hergestellt wurde, wie es in Beispiel 2B angegeben ist (0,125 mol), wurde während 45 Minuten bei Raumtemperatur hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden lang bei 70 °C gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und eine Lösung von 27,6 g Triethoxy-3-aminopropylsilan in 50 g 2-Methoxypropylacetat wurde während 50 Minuten hinzugefügt. Man ließ das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Nach dieser Zeit zeigte das IR-Spektrum die Abwesenheit von Isocyanatgruppen an (kein Signal bei 2270 cm<sup>-1</sup>). 2-Methoxypropylacetat wurde zum Teil abdestilliert, bis ein Feststoffgehalt von 60% erreicht wurde.

## Beispiele 5-13

**[0076]** Beschichtungszusammensetzungen wurden so hergestellt, wie es unten aufgeführt ist (alle Mengen in Gewichtsteilen). Die Beschichtungszusammensetzungen wurden mit einem Ziehstab auf ein Stahlblech aufgetragen, was nach dem Trocknen eine Filmdicke von 50  $\mu$ m ergab.

[0077] Die im Folgenden aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die Beschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung annehmbare Eigenschaften haben.

Tabelle 1

	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Desmodur® N3390	8,4	2,8	2,8	2,8	----	----	----	----	----
BOE 1	3,4	----	----	----	----	----	----	----	----
BOE 2	----	3,9	----	----	3,9	----	----	3,5	----
BOE 3	----	----	3,9	----	----	3,9	----	----	3,7
BOE 4	----	----	----	3,9	----	----	3,9	----	----
MDUS 114	----	----	----	----	----	----	----	5,5	5,5
10% Byk 306	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25	0,25	0,25	0,5	0,5
10% Nacure 5076	0,9	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	1,0	1,0
10% DBTL	0,5	0,3	0,3	0,3	----	----	----	----	----
Gelzeit im Topf	> 1 w	> 1 w	*	*	> 1 w	> 1 w	> 1 w	> 1 w	> 1 w
Handtrockenzeit	2 h	5 h	4,5 h	20 min	> 1 w	> 1 w	10 min	3 h	3 h
MEK-Beständigkeit nach 1 Woche	4	4	5	5	----	----	3	1	1

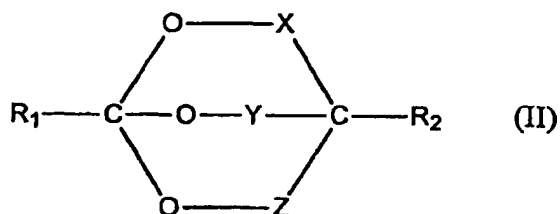
\* direkt nach dem Mischen entsteht auf dem Boden ein gelierendes Material

## Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung mit einer Verbindung, die wenigstens eine Bicycloorthoestergruppe und wenigstens eine andere funktionelle Gruppe, die durch die folgende Formel I



dargestellt wird, umfasst, wobei  
 x und y unabhängig aus 1 bis 10 ausgewählt werden;  
 A die Struktur gemäß der folgenden Formel II



hat, wobei

X und Z unabhängig voneinander aus linearen oder verzweigten Alk(en)ylengruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom enthalten, ausgewählt sind;

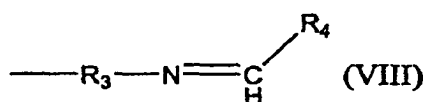
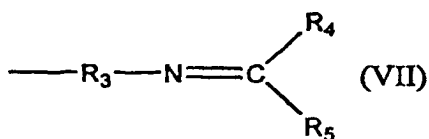
Y nichts ist oder unabhängig von X und Z aus linearen oder verzweigten Alk(en)ylengruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom enthalten, ausgewählt ist;

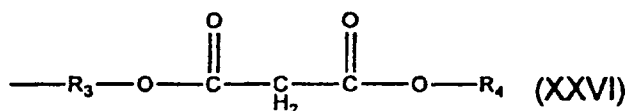
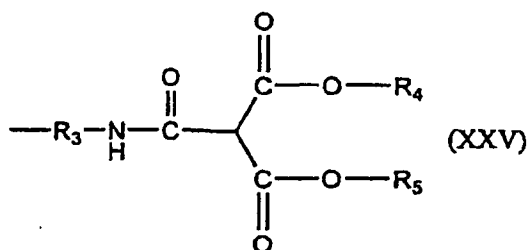
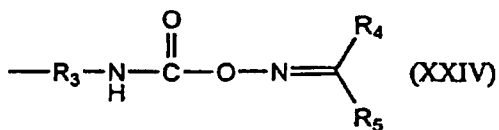
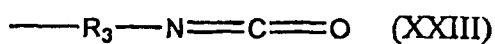
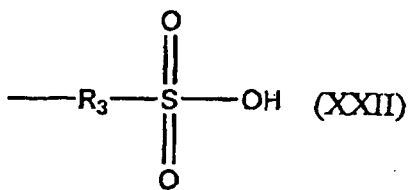
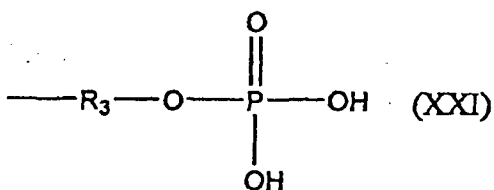
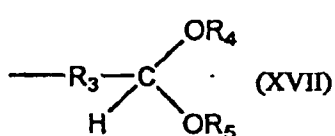
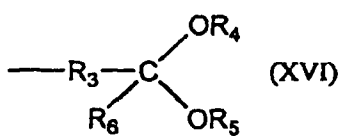
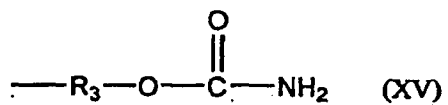
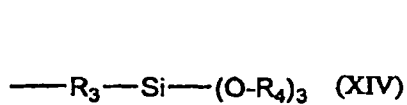
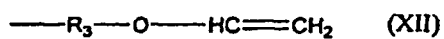
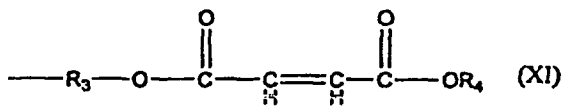
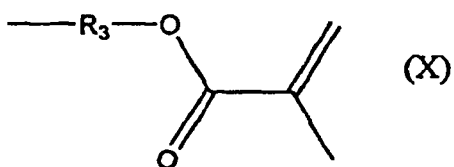
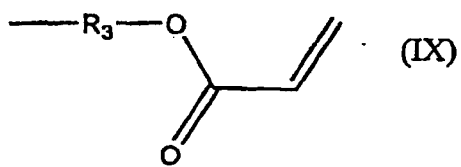
einer der Reste  $R_1$  und  $R_2$  aus der Gruppe der einwertigen Reste ausgewählt ist, die Wasserstoff, Hydroxy, Alk(en)ylgruppen mit 1-30 Kohlenstoffatomen, die linear oder verzweigt sein können und die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome und Gruppen, die aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Ester ausgewählt sind, enthalten können, umfasst;

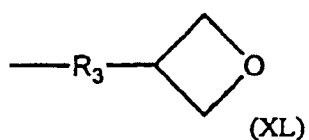
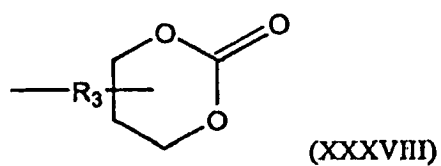
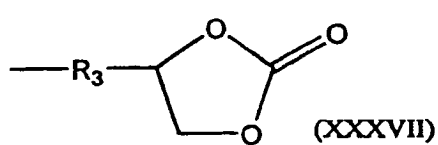
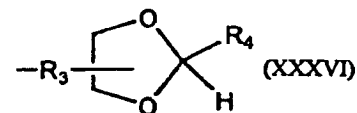
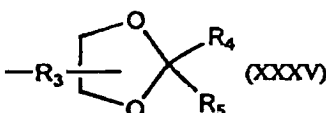
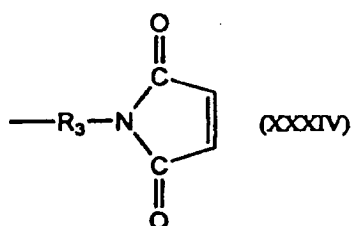
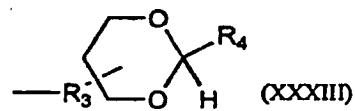
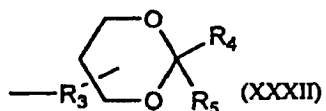
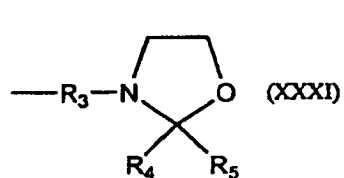
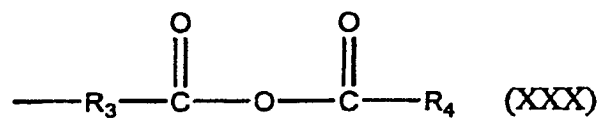
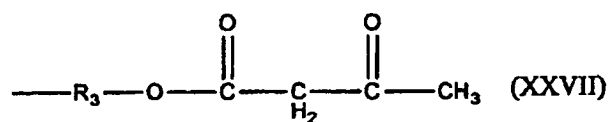
der andere Rest,  $R_2$  bzw.  $R_1$ , aus der Gruppe der zweiwertigen Reste ausgewählt ist, die Alk(en)ylengruppen mit 1-10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Gruppen linear oder verzweigt sein können und ein oder mehrere Heteroatome enthalten, und Gruppen, die aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Ester ausgewählt sind, umfasst;

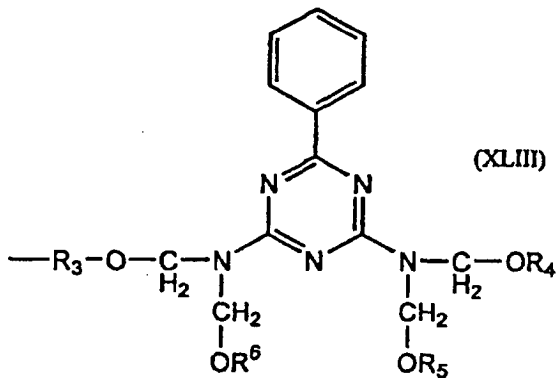
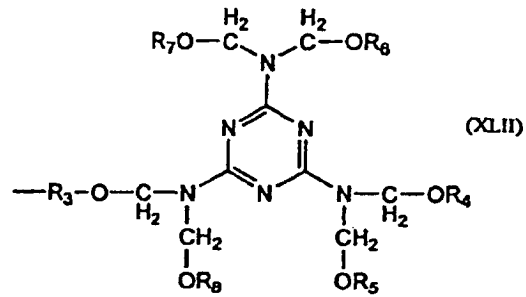
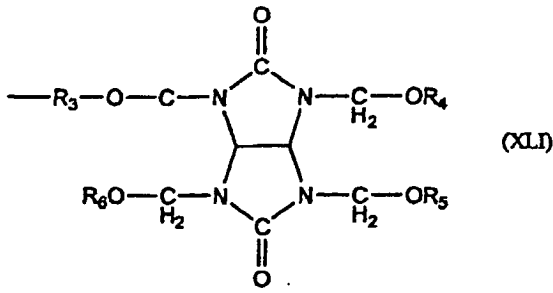
B aus der Gruppe der zweiwertigen Reste ausgewählt ist, die aromatische, aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 1-40 Kohlenstoffatomen, wobei diese Gruppen linear oder verzweigt sein können und ein oder mehrere Heteroatome enthalten, und Gruppen, die aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Sulfon, Sulfoxy, Amin, Amid, Harnstoff, Urethan und Ester ausgewählt sind, Estergruppen, Ethergruppen, Amidgruppen, Thioestergruppen, Thioamidgruppen, Urethangruppen und Harnstoffgruppen umfasst;

C eine funktionelle Gruppe ist, die aus den folgenden Formeln VII-XLIII ausgewählt ist:



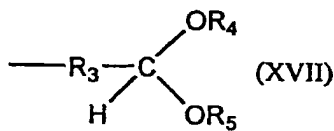
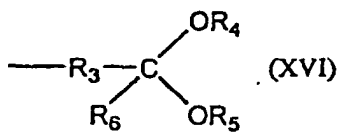
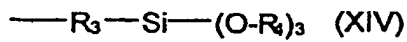






wobei  $R_3$  aus der Gruppe der Alk(en)ylengruppen mit 1-10 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist, wobei die Gruppen linear oder verzweigt sein können und gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen enthalten können, die aus der Gruppe Ether, Ester, Harnstoff, Urethan, Amid und Amin ausgewählt sind, und  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander aus der Gruppe der Alk(en)ylgruppen mit 1-10 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, wobei die Gruppen linear oder verzweigt sein können.

2. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass C eine hydroxyreaktive funktionelle Gruppe ist, die aus den folgenden Formeln ausgewählt ist:



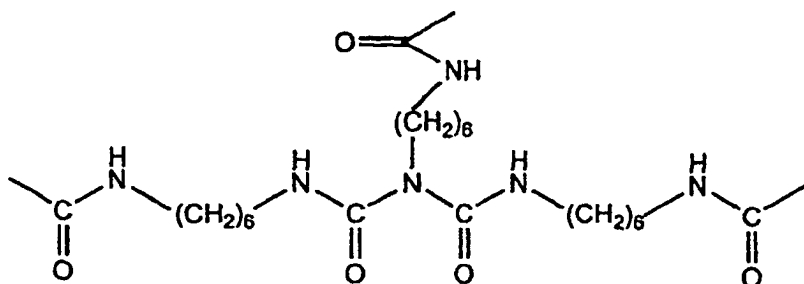


5. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der einwertige Rest aus der Gruppe Methyl und Ethyl ausgewählt ist.

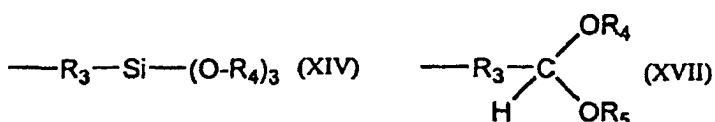
6. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem anderen Rest,  $R_2$  bzw.  $R_1$ , um  $-O-C_{1-10}-$  handelt.

7. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass B von einer organischen Polyisocyanatverbindung abgeleitet ist, die durch die Formel  $D(NCO)_k$  dargestellt wird, wobei  $k = 2$  oder mehr ist.

8. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $D(NCO)_k$  das Biuret von Hexamethylendiisocyanat ist, so dass B die folgende chemische Struktur hat:

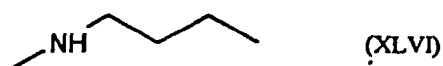
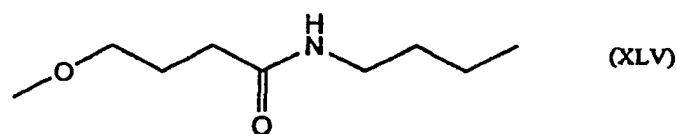
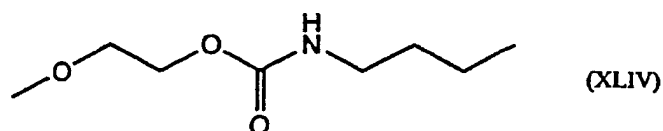


9. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass C aus den Formeln XIV und XVII ausgewählt ist:



wobei  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  wie in Anspruch 1 definiert sind.

10. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_4$  und  $R_5$  Methyl oder Ethyl sind und  $R_3$  eine Gruppe ist, die aus den folgenden Formeln XLIV-XLVI ausgewählt ist:



11. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungszusammensetzung eine zweite Verbindung mit wenigstens zwei hydroxyreaktiven Gruppen umfasst, welche aus der Gruppe der Isocyanat-, Epoxy-, Acetal-, Carboxy-, Anhydrid- und Alkoxysilangruppen ausgewählt sind, oder die zweite Verbindung ein Aminoharz ist.

12. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Verbindung mit den wenigstens zwei hydroxyreaktiven Gruppen eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Verbindung ist, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen oder Addukte davon umfasst.

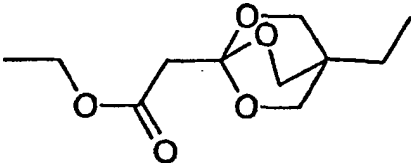
13. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Verbindung mit den wenigstens zwei hydroxyreaktiven Gruppen aus der Gruppe der Isocyanurate ausgewählt ist.

14. Beschichtungszusammensetzung mit einer Verbindung, die (a) wenigstens eine Bicycloorthoester-

gruppe und wenigstens eine andere funktionelle Gruppe und (b) eine zweite Verbindung mit wenigstens zwei hydroxyreaktiven Gruppen umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Verbindung (a) um 4-Ethyl-1-(ethoxycarbonylmethyl)-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan handelt und Verbindung (b) ein aliphatisches Polyisocyanat ist, das auf dem Isocyanurat von Hexamethylendiisocyanat basiert.

15. Verfahren zur Härtung einer Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die latenten Hydroxygruppen der Bicycloorthoestergruppen in Gegenwart von Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart eines ersten Katalysators, deblockiert und mit den hydroxyreaktiven Gruppen der ersten und/oder zweiten Verbindung, gegebenenfalls in Gegenwart eines zweiten Katalysators, umgesetzt werden.

16. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung, die wenigstens eine Bicycloorthoestergruppe und wenigstens eine andere funktionelle Gruppe umfasst, gemäß der folgenden Formel:



wobei in dem Verfahren eine Verbindung, die wenigstens eine entsprechende Oxetangruppe aufweist, in Gegenwart einer katalytischen Menge Dibutylzinnoxid bei einer Temperatur von über 180 °C umgesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen