



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 03 935 T2** 2006.02.23

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 455 953 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 03 935.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/24044**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 756 772.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/011480**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **13.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **27.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.02.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B05D 7/26** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C08K 5/357** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**919576 31.07.2001 US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(74) Vertreter:

**Marks & Clerk, Luxembourg, LU**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**REKOWSKI, Volker, 45549 Sprockhövel, DE; REIS,  
Oliver, 58456 Witten, DE; KURZ, Christine, 42659  
Solingen, DE**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten mit Beschichtungsmitteln die durch radikalische Polymerisation von olefinischen Doppelbindungen aushärten.

## TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Die Verwendung von Beschichtungsmitteln, die durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht (UV-Licht) härtbar sind und auf radikalisch polymerisierbaren Bindemitteln basieren, ist in der Kraftfahrzeug- und industriellen Beschichtungstechnik bekannt; vgl. US 5,425,970 und US 5,486,384. Auf diese Weise hergestellte Beschichtungen sind durch hervorragende Chemikalien- und Kratzfestigkeit gekennzeichnet, Eigenschaften, die für äußere Schlußlackierungen, Klarlack- und Sperrschichten besonders wünschenswert sind.

**[0003]** Beschichtungsmittel, die für die Herstellung von Überzugsschichten für Außen- und hochwertige Innenanwendungen eingesetzt werden, enthalten Lichtstabilisatoren auf der Basis von Radikalfängern aus der Gruppe der sterisch gehinderten Piperidine (sogenannte HALS-Verbindungen, HALS = gehinderter Amin-Lichtstabilisator), im allgemeinen in Kombination mit UV-Absorbern, um eine lange Nutzlebensdauer von daraus hergestellten Überzugsschichten zu gewährleisten. Dies gilt auch für Beschichtungsmittel, die unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbar sind.

**[0004]** Während die Aushärtung von radikalisch polymerisierbaren und HALS-Lichtstabilisatoren enthaltenden Beschichtungsmitteln unter UV-Bestrahlung problemlos erfolgt, findet die Aushärtung durch thermisch ausgelöste radikalische Polymerisation, wenn überhaupt, nur unvollständig statt. Thermische Aushärtung ist möglich, wenn in dem Beschichtungsmittel auf HALS-Lichtstabilisatoren verzichtet wird, führt aber unter Einwirkung von UV-Strahlen zu einer Beschichtung mit nur begrenzter Nutzlebensdauer, wie das besonders bei Außenanwendungen der Fall ist.

**[0005]** Gäbe es nicht das Problem der begrenzten Nutzlebensdauer, dann wäre beim Beschichten, besonders beim industriellen Beschichten, zum Beispiel beim Beschichten von Kraftfahrzeugen, wegen der hervorragenden Eigenschaften der damit erzeugten Überzugsschichten und der Möglichkeit, diese in herkömmlichen Beschichtungsanlagen einsetzen zu können, die für das Aufbringen thermisch aushärtender Beschichtungsmittel ausgerüstet sind, die Verwendung von Beschichtungsmitteln, die thermisch durch radikalische Polymerisation von olefinischen Doppelbindungen aushärten, schon an sich wünschenswert. Kurz gesagt, es wäre möglich, Substrate, besonders industriell erzeugte Substrate, wie z. B. Kraftfahrzeugkarosserien, mit Beschichtungen zu versehen, welche die außergewöhnliche Auswahl von technologischen Eigenschaften wetterbeständiger Beschichtungen aufweisen, die unter UV-Bestrahlung durch radikalische Polymerisation von olefinischen Doppelbindungen chemisch vernetzt werden, ohne die UV-Aushärtungstechnologie anwenden zu müssen.

**[0006]** 3,3,5,5-polysubstituierte Morpholin-2-on-Derivate sind aus US 6,140,326 als Lichtstabilisatoren bekannt, unter anderem in Beschichtungsmitteln. Die Beschichtungsmittel können unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbare Beschichtungsmittel sein.

**[0007]** Überraschenderweise können Überzugsschichten, die sogar unter Einwirkung von UV-Strahlung eine lange Nutzlebensdauer aufweisen, hergestellt werden, wenn sie aus Beschichtungsmitteln aufgebracht werden, die radikalisch polymerisierbar sind und bestimmte sterisch gehinderte Morpholin-2-on-Derivate als Lichtstabilisatoren enthalten, und thermisch ausgehärtet werden.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0008]** Die Erfindung bietet ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung mit den folgenden Schritten:

- (a) Aufbringen einer Beschichtung auf ein Substrat aus einem Beschichtungsmittel, dessen Harzfeststoffe ein durch radikalische Polymerisation von Olefindoppelbindungen härtpbares Bindemittelsystem aufweisen und das, bezogen auf die Harzfeststoffe, 0,1 bis 4 Gew.-% eines durch 3,3,5,5-Polysubstitution sterisch gehinderten Morpholin-2-on-Derivats als Lichtstabilisator enthält; und
- (b) Hitze härten der aufgetragenen Überzugsschicht, wobei das Beschichtungsmittel thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren enthält.

## AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0009]** Das im Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgebrauchte Beschichtungsmittel wird der Kürze halber auch als "Beschichtungsmittel" bezeichnet. Die Harzfeststoffe des Beschichtungsmittels bestehen aus i) einem Bindemittelsystem, das durch radikalische Polymerisation von olefinischen Doppelbindungen chemisch vernetzbar ist (nachstehend kurz als "radikalisch polymerisierbares Bindemittelsystem" bezeichnet), und wahlweise ii) nicht radikalisch polymerisierbaren Komponenten. Die Harzfeststoffe weisen einen Gehalt an olefinischen Doppelbindungen auf, der einem C=C-Äquivalentgewicht von 300 bis 10000, vorzugsweise von 350 bis 3000, stärker bevorzugt von 400 bis 1500 entspricht.

**[0010]** Das radikalisch polymerisierbare Bindemittelsystem setzt sich aus einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Bindemitteln und wahlweise einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren reaktionsfähigen Verdünnern zusammen.

**[0011]** Die wahlweise enthaltenen nicht radikalisch polymerisierbaren Komponenten sind ein oder mehrere nicht radikalisch polymerisierbare Bindemittel, ein oder mehrere nicht radikalisch polymerisierbare Verdüner und/oder ein oder mehrere nicht radikalisch polymerisierbare Härter.

**[0012]** Das radikalisch polymerisierbare Bindemittelsystem ist ein Bindemittelsystem der Art, die auch herkömmlicherweise in Beschichtungsmitteln verwendet wird, die unter UV-Bestrahlung durch radikalische Polymerisation von olefinischen Doppelbindungen chemisch vernetzbar sind. Derartige Bindemittelsysteme sind dem Fachmann bekannt. Sie enthalten ein oder mehrere Bindemittel mit radikalisch polymerisierbaren olefinischen Doppelbindungen. Geeignete Bindemittel mit radikalisch polymerisierbaren olefinischen Doppelbindungen sind beispielsweise unter anderem alle dem Fachmann bekannten Bindemittel, die durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen vernetzt werden können. Diese Bindemittel sind Vorpolymere, wie z. B. Polymere und Oligomere, die pro Molekül eine oder mehrere, vorzugsweise im Mittel 2 bis 20, stärker bevorzugt 3 bis 10 radikalisch polymerisierbare olefinische Doppelbindungen enthalten.

**[0013]** Die polymerisierbaren Doppelbindungen können zum Beispiel in Form von (Meth)Acryloyl-, Vinyl-, Allyl-, Maleinat- und/oder Fumaratgruppen vorhanden sein. Die radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen sind besonders bevorzugt in Form von (Meth)Acryloyl-, Vinyl- und/oder Maleinatgruppen vorhanden.

**[0014]** Beispiele von Vorpolymeren oder Oligomeren sind unter anderem (meth)acryloylfunktionelle (Meth)Acryl-Copolymere, Polyurethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, Polyester(meth)acrylate, Silicon(meth)acrylate, und Epoxidharz(meth)acrylate mit zahlengemittelten Molekülmassen von beispielsweise 500 bis 10000, vorzugsweise 500 bis 5000.

**[0015]** Das durch radikalische Polymerisation von olefinischen Doppelbindungen chemisch vernetzbare Bindemittelsystem kann ein oder mehrere reaktive Verdüner mit radikalisch polymerisierbaren olefinischen Doppelbindungen enthalten. Die reaktiven Verdüner sind niedermolekulare Verbindungen mit einer Molekülmasse von weniger als 500. Die reaktiven Verdüner können einfach, doppelt oder mehrfach ungesättigt sein. Beispiele einfach ungesättigter reaktiver Verdüner sind unter anderem (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbesther, Vinylacetat, Vinylether, Styrol, Vinyltoluol. Beispiele doppelt ungesättigter reaktiver Verdüner sind unter anderem Di(meth)acrylate, wie z. B. Alkylenglycoldi(meth)acrylat, Polyethylenglycol di(meth)acrylat, Butan-1,3-dioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Divinylbenzol, Dipropylenglycoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat. Beispiele mehrfach ungesättigter reaktiver Verdüner sind unter anderem Glycerintri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.

**[0016]** Sowohl die radikalisch polymerisierbaren Bindemittel als auch die radikalisch polymerisierbaren reaktiven Verdüner können zusätzlich zu den olefinischen Doppelbindungen eine oder mehrere identische oder verschiedene funktionelle Gruppen enthalten. Beispiele funktioneller Gruppen sind unter anderem Hydroxyl-, (wahlweise blockierte) Isocyanat-, N-Methylol-, N-Methylolether-, Ester-, Carbamat-, Epoxy-, (wahlweise blockierte) Amino-, Acetoacetyl-, Alkoxysilyl- und Carboxylgruppen.

**[0017]** Dies wird anhand des Beispiels von radikalisch polymerisierbaren Bindemitteln und reaktiven Verdünnern erläutert, die in jedem Fall Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen aufweisen, die zusätzlich zu den olefinischen Doppelbindungen vorhanden sind. Zum Beispiel sind Polyurethanharze mit (Meth)Acryloyl- und Hydroxylgruppen radikalisch polymerisierbare Bindemittel mit Hydroxylgruppen als weiteren funktionellen Gruppen. Beispiele entsprechender, radikalisch polymerisierbarer reaktiver Verdüner mit Hydroxylgruppen sind unter anderem Verbindungen wie z. B. Glycerinmono- und -di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und

-di(meth)acrylat oder Pentaerythritoltri(meth)acrylat.

**[0018]** Die funktionellen Gruppen können für eine zusätzliche chemische Vernetzung der aus den Beschichtungsmitteln aufgetragenen Überzugsschicht sowie für die chemische Vernetzung durch radikalische Polymerisation von olefinischen Doppelbindungen verwendet werden. Additions- und oder Kondensationsreaktionen sind als zusätzliche chemische Vernetzungsmechanismen geeignet. Wenn die radikalisch polymerisierbaren Bindemittel oder die radikalisch polymerisierbaren reaktiven Verdünner mit funktionellen Gruppen versehen sind, können solche Additions- und/oder Kondensationsreaktionen innerhalb einzelner radikalisch polymerisierbarer Bindemittel oder zwischen radikalisch polymerisierbaren Bindemitteln und/oder radikalisch polymerisierbaren reaktiven Verdünnern möglich sein. Wenn ein oder mehrere derartige chemische Vernetzungsmechanismen zusätzlich zu dem Vernetzungsmechanismus durch radikalische Polymerisation vorhanden sind, benutzt man den Begriff "doppelt aushärtendes Beschichtungsmittel".

**[0019]** Die im obigen Abschnitt erwähnten Additions- und/oder Kondensationsreaktionen sind dem Fachmann bekannte beschichtungsschemische Vernetzungsreaktionen zwischen funktionellen Gruppen mit komplementärer Reaktivität, wie z. B. die ringöffnende Addition einer Epoxygruppe an eine Carboxylgruppe mit Bildung eines Esters und einer Hydroxylgruppe, die Addition einer Hydroxylgruppe an eine Isocyanatgruppe mit Bildung einer Urethangruppe, die Addition einer wahlweise blockierten Aminogruppe an eine Isocyanatgruppe mit Bildung einer Harnstoffgruppe, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer blockierten Isocyanatgruppe mit Bildung einer Urethangruppe und Dissoziation des Blockers, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-Methylolgruppe mit Wasserdissoziation, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-Methylolethergruppe mit Dissoziation des Veretherungsalkohols, die Umesterungsreaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Estergruppe mit Dissoziation des Veresterungsalkohols, die Umwethanisierungsreaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Carbamatgruppe mit Alkoholdissoziation, die Reaktion einer Carbamatgruppe mit einer N-Methylolethergruppe mit Dissoziation des Veretherungsalkohols, die Addition einer Aminogruppe an eine Epoxygruppe mit Ringöffnung und Bildung einer Hydroxylgruppe und die Additionsreaktion einer Aminogruppe oder einer Acetoacetylgruppe an eine Gruppe mit olefinischen Doppelbindungen, z. B. eine Acryloylgruppe.

**[0020]** Die Harzfeststoffe der Beschichtungsmittel können zusätzlich zu dem Bindemittelsystem, das durch radikalische Polymerisation von olefinischen Doppelbindungen chemisch vernetzbar ist, nicht radikalisch polymerisierbare Komponenten enthalten, d. h. nicht radikalisch polymerisierbare Bindemittel, nicht radikalisch polymerisierbare reaktive Verdünner und/oder nicht radikalisch polymerisierbare Härter.

**[0021]** Die nicht radikalisch polymerisierbaren Bindemittel können physikalisch trocknende Bindemittel sein, d. h. Bindemittel, die ausschließlich durch Freisetzung von Lösungsmittel und/oder Wasser aus der aufgetragenen Überzugsschicht aushärten, und/oder Bindemittel mit funktionellen Gruppen, die durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen chemisch vernetzbar sind, z. B. die im vorstehenden Abschnitt erwähnten Additions- und/oder Kondensationsreaktionen.

**[0022]** Beispiele von nicht radikalisch polymerisierbaren Bindemitteln sind unter anderem entsprechende Polywethan-, Alkyd-, Polyester- und/oder (Meth)Acryl-Copolymerharze, die als funktionelle Gruppen beispielsweise Hydroxylgruppen tragen können, die einer Hydroxylzahl von 50 bis 250 mg KOH/g entsprechen.

**[0023]** Nicht radikalisch polymerisierbare reaktive Verdünner sind Verbindungen, die mittels Additions- und/oder Kondensationsreaktionen in der Überzugsschicht chemisch gebunden sein können, z. B. die oben erwähnten Verbindungen. Wenn beispielsweise Bindemittel mit Hydroxylgruppen, die nicht radikalisch polymerisierbar sind, eine Komponente der Harzfeststoffe sind, dann können Verbindungen, die mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und Hydroxylzahlen im Bereich von 250 bis 700 mg KOH/g aufweisen, als hydroxyfunktionelle reaktive Verdünner enthalten sein. Beispiele sind unter anderem entsprechende Polyetherpolyole, Oligoesterpolyole, Polycarbonatpolyole und Oligourethanpolyole.

**[0024]** Nicht radikalisch polymerisierbare Härter sind nur in doppelt aushärtenden Beschichtungsmitteln enthalten. Nicht radikalisch polymerisierbare Härter sind Verbindungen mit funktionellen Gruppen, die bezüglich der chemischen Vernetzung durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen eine komplementäre reaktive Funktionalität gegenüber den funktionellen Gruppen der anderen Komponenten der Harzfeststoffe annehmen. Wenn die Harzfeststoffe z. B. hydroxyfunktionelle Komponenten enthalten, sind entsprechende Verbindungen, die mit Hydroxylgruppen reaktionsfähig sind, als Härter geeignet. Beispiele von Härtern, die mit Hydroxylgruppen durch Addition chemisch vernetzen, sind unter anderem die Polyisocyanate, die herkömmlicherweise in der Beschichtungsschemie eingesetzt werden. Beispiele von Härtern, die durch Kondensation mit Hydroxylgruppen chemisch vernetzen, sind unter anderem die blockierten Polyisocyanate, Aminoplastharze, wie z. B.

Melaminharze und Umesterungsvernetzungsmittel, die jeweils herkömmlicherweise in der Beschichtungsschemie eingesetzt werden.

**[0025]** Wenn die Harzfeststoffe des Beschichtungsmittels zusätzlich zu dem radikalisch polymerisierbaren Bindemittelsystem auch Komponenten enthalten, die nicht radikalisch polymerisierbar sind und funktionelle Gruppen aufweisen, die zu Additions- und/oder Kondensationsreaktionen fähig sind, dann sind chemische Vernetzungsreaktionen durch Addition und/oder Kondensation innerhalb einzelner, nicht radikalisch polymerisierbarer Komponenten, zwischen verschiedenen nicht radikalisch polymerisierbaren Komponenten und/oder wahlweise zwischen radikalisch polymerisierbaren Komponenten des Bindemittelsystems und nicht radikalisch polymerisierbaren Komponenten möglich. Wenn irgendeine dieser möglichen Kombinationen vorhanden ist, wird gleichfalls der Begriff "doppelt aushärtendes Beschichtungsmittel" benutzt.

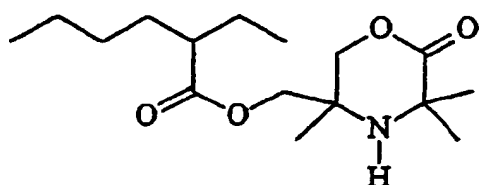
**[0026]** Die Harzfeststoffe der Beschichtungsmittel bestehen z. B. aus 60 bis 100 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren Bindemittelsystems und 0 bis 40 Gew.-% nicht radikalisch polymerisierbaren Komponenten. Die Harzfeststoffe bestehen vorzugsweise aus 100 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren Bindemittelsystems.

**[0027]** In Abhängigkeit von der Funktionalität der Komponenten, welche die Harzfeststoffe der Beschichtungsmittel bilden, können die Beschichtungsmittel Mehrkomponentenbeschichtungsmittel sein, die getrennt voneinander in mehreren, z. B. zwei Komponenten gelagert werden, um eine vorzeitige chemische Vernetzung auszuschließen. Erst kurz vor dem Aufbringen werden diese Komponenten miteinander vermischt, um das auftragsbereite Beschichtungsmittel zu bilden.

**[0028]** Die Beschichtungsmittel können flüssige oder pulverförmige Beschichtungsmittel sein. Flüssige Beschichtungsmittel können Wasser und/oder organische Lösungsmittel enthalten, oder sie können sogenannte 100%-ige Beschichtungssysteme sein, die von Lösungsmitteln und Wasser frei sind. Im Fall von wasserhaltigen Beschichtungsmitteln können die enthaltenen Bindemittel ionisch oder nichtionisch stabilisiert werden, um eine ausreichende Verdünnbarkeit in Wasser zu erzielen. Alternativ oder zusätzlich kann Verdünnbarkeit in Wasser mit Hilfe externer Emulgatoren erzielt werden.

**[0029]** Die in flüssigen Beschichtungsmitteln wahlweise enthaltenen organischen Lösungsmittel sind herkömmliche Beschichtungslösungsmittel. Diese können von der Herstellung der Bindemittel herrühren, oder sie werden getrennt zugesetzt. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind unter anderem einwertige oder mehrwertige Alkohole, z. B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glycolether oder -ester, z. B. Diethylenglycoldialkylether, Di-propylenglycoldialkylether, in jedem Fall mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Ethoxypropanol, Butylglycol; Glycole, z. B. Ethylenglycol, Propylenglycol und deren Oligomere, N-Methylpyrrolidon und Ketone, z. B. Methylethylketon, Aceton, Cyclohexanon; Ester, wie z. B. Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat, aromatische Kohlenwasserstoffe, Xylol, Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen für ein Gemisch aus aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 155°C–185°C) und aliphatische Kohlenwasserstoffe. Wenn im Fall von wasserhaltigen Beschichtungsmitteln zusätzlich organische Lösungsmittel verwendet werden, sind diese vorzugsweise wassermischbare Lösungsmittel.

**[0030]** Für die Erfindung ist wichtig, daß die Beschichtungsmittel 0,1 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Harzfeststoffe, eines durch 3,3,5,5-Polysubstitution sterisch gehinderten Morphin-2-on-Derivats als Lichtstabilisator enthalten. Durch 3,3,5,5-Polysubstitution sterisch gehinderte Morphin-2-on-Derivate sind Verbindungen, die einen oder mehrere, z. B. 1 bis 8, derartige durch 3,3,5,5-Polysubstitution sterisch gehinderte Morphin-2-on-Derivate enthalten. Es wird ausdrücklich, aber nicht ausschließlich auf die durch 3,3,5,5-Polysubstitution sterisch gehinderten Morphin-2-on-Derivate verwiesen, die aus US 6,140,326 bekannt sind. Die im Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgetragenen Beschichtungsmittel enthalten besonders bevorzugt das der folgenden Formel entsprechende 3,3,5,5-polysubstituierte Morphin-2-on-Derivat (Beispiel A von US 6,140,326) als Lichtstabilisator:



**[0031]** Die Beschichtungsmittel enthalten thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren, die sich in Abhängigkeit vom Initiortyp bei unterschiedlichen Temperaturen zersetzen. Beispiele derartiger Radikalinitiatoren sind un-

ter anderem insbesondere organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-Spaltungsinitiatoren, wie z. B. Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxyester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinacolsilylether. Bevorzugte Einsatzmengen der Radikalinitiatoren betragen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Harzfeststoffe.

**[0032]** Die Beschichtungsmittel können nichtpigmentierte Beschichtungsmittel sein, z. B. durchsichtige Klarlacke oder durchsichtige Sperrbeschichtungsmittel, oder pigmentierte Beschichtungsmittel. Der Begriff Sperrbeschichtungsmittel ist in diesem Zusammenhang so zu verstehen, daß er Beschichtungsmittel bezeichnet, die auf die äußere Überzugsschicht einer beschichteten Substratoberfläche aufgebracht werden, um beispielsweise eine besondere Kratzfestigkeit einer Beschichtung zu erzielen.

**[0033]** Die Beschichtungsmittel können Füllstoffe und/oder transparente Farbpigmente und/oder Spezialeffektpigmente und/oder lösliche Farbstoffe enthalten. Beispiele von anorganischen oder organischen Farbpigmenten sind unter anderem Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- oder Pyrrolopyrrolpigmente. Beispiele von Spezialeffektpigmenten sind unter anderem metallische Pigmente, z. B. aus Aluminium, Kupfer oder anderen Metallen; Interferenzpigmente, wie z. B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, beispielsweise titandioxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, wie z. B. titandioxidbeschichteter Glimmer, und Graphit-Spezialeffektpigmente. Beispiele geeigneter Füllstoffe sind unter anderem Siliciumdioxid, Aluminiumsilicat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat und Talkum.

**[0034]** Zusätzlich zu den durch 3,3,5,5-Polysubstitution sterisch gehinderten Morpholin-2-on-Derivaten und den bevorzugt enthaltenen Radikalinitiatoren können die Beschichtungsmittel ferner herkömmliche Beschichtungszusätze in herkömmlichen, dem Fachmann bekannten Anteilen enthalten, z. B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Harzfeststoffe. Beispiele herkömmlicher Beschichtungszusätze sind unter anderem Egalisierungsmittel, rheologiebeeinflussende Mittel, wie z. B. feinkörnige Kieselsäure, Schichtsilicate, rheologisch wirksame Harnstoffverbindungen; Verdickungsmittel, z. B. auf der Basis von teilvernetzten carboxyfunktionellen Polymeren oder Polyurethanen; Antischaummittel, Benetzungsmittel, Antikratermittel, Entgasungsmittel, z. B. Benzoin, Antioxidationsmittel, UV-Absorber und wahlweise Photoinitiatoren. HALS-Verbindungen vom sterisch gehinderten Piperidin-Typ sind vorzugsweise nicht vorhanden.

**[0035]** Flüssige Beschichtungsmittel können auf herkömmliche Weise durch Dispersion, Vermischen und/oder Homogenisieren der einzelnen Bestandteile hergestellt werden.

**[0036]** Pulverförmige Beschichtungsmittel können z. B. durch Extrusion der Pulverbeschichtung, die durch trockenes Vermischen aller erforderlichen Komponenten fertig formuliert worden ist, in Form einer pastenartigen Schmelze, Abkühlen der Schmelze, Grobzerkleinerung, Feinmahlen und wahlweise anschließendes Sieben bis zur gewünschte Teilchenfeinheit hergestellt werden. Die Beschichtungsmittel in Pulverform können auch als wäßrige Pulverbeschichtungsaufschlämmung eingesetzt werden.

**[0037]** Die Beschichtungsmittel können für die Herstellung eines einschichtigen Überzugs eingesetzt werden. Besonders im Fall von flüssigen Beschichtungsmitteln werden sie jedoch vorzugsweise für die Herstellung einer oder mehrere Überzugsschichten eines mehrschichtigen Überzugs verwendet, z. B. für die Herstellung einer Grundierungs-, Haftgrund-, Grundlack-, Klarlack-, einschichtigen Deckanstrich- und/oder Sperrschicht. Sie werden vorzugsweise für die Herstellung einer äußeren Überzugsschicht eines mehrschichtigen Überzugs verwendet, z. B. für die Herstellung einer durchsichtigen Klarlack- oder undurchsichtigen pigmentierten Deckschicht und/oder einer durchsichtigen Sperrschicht.

**[0038]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Beschichtungsmittel als Klarlack-Beschichtungsmittel für die Herstellung einer äußeren Klarlackschicht auf einer pigmentierten Grundlackschicht eingesetzt.

**[0039]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Beschichtungsmittel als durchsichtiges Sperrbeschichtungsmittel für die Herstellung einer äußeren Sperrschicht auf einer Klarlackschicht oder auf einer Deckschicht verwendet.

**[0040]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Beschichtungsmittel als Deckschicht-Beschichtungsmittel für die Herstellung einer äußeren pigmentierten Deckschicht auf einem einschichtig oder mehrschichtig vorbeschichteten Substrat verwendet, z. B. einem Substrat, das mit einer Grundierungs- und/oder Haftgrundschicht überzogen ist.

**[0041]** Bei der Herstellung mehrschichtiger Überzüge wird mindestens eine Überzugsschicht aus einem oben beschriebenen Beschichtungsmittel aufgebracht. Überzugsschichten, die nicht aus einem Beschichtungsmittel gemäß der obigen Beschreibung aufgebracht werden, werden aus Beschichtungsmitteln aufgebracht, die dem Fachmann bekannt sind und herkömmlicherweise für die Herstellung entsprechender Überzugsschichten von mehrschichtigen Überzügen eingesetzt werden. Zum Beispiel werden die Überzugsschichten, die im Fall der oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen zuerst aufzubringen sind, aus entsprechenden Beschichtungsmitteln aufgebracht, die herkömmlicherweise für das Aufbringen der betreffenden Überzugsschichten verwendet werden und sich von den oben beschriebenen Beschichtungsmitteln unterscheiden, und wahlweise ausgehärtet, bevor die entsprechende äußere Überzugsschicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgebracht wird.

**[0042]** Die Beschichtungsmittel können auf die gesamte Oberfläche oder auf einen Teilbereich der Oberfläche verschiedener, wahlweise bereits vorbeschichteter Substrate aufgebracht werden. Geeignete Substrate sind unter anderem irgendwelche temperaturempfindlichen oder temperaturunempfindlichen Substrate, z. B. Holz, Holzwerkstoffe, Metall, Kunststoff oder Substrate von gemischtem Aufbau aus Metall- und Kunststoffteilen. Beispiele sind unter anderem Kraftfahrzeugkarosserien und Karosserieteile, Fassadenteile, Fensterrahmen, Außen- und Innenraummöbel, Gehäuse von elektrischen Haushaltsgeräten.

**[0043]** Das Ausbringen der Beschichtungsmittel im Verfahrensschritt a) kann nach herkömmlichen Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch Sprühauftrag in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 10 µm bis 80 µm, in Abhängigkeit vom Typ der herzustellenden Überzugsschicht.

**[0044]** Wenn die Beschichtungsmittel bei der Herstellung mehrschichtiger Überzüge verwendet werden, kann ihr Auftrag auch durch das dem Fachmann bekannte Naß-in-Naß-Verfahren erfolgen, wobei eine Überzugsschicht aus dem Beschichtungsmittel auf mindestens eine, zumindest vorgetrocknete, aber ungehärtete Überzugsschicht aufgebracht wird und zusammen mit der Schicht ausgehärtet wird, und/oder wobei mindestens eine weitere Überzugsschicht auf eine wahlfreie, zumindest vorgetrocknete, aber ungehärtete, aus dem Beschichtungsmittel aufgetragene Überzugsschicht aufgebracht wird und zusammen mit der aus dem Beschichtungsmittel aufgetragenen Überzugsschicht ausgehärtet wird.

**[0045]** Nach Beendigung des Verfahrensschritts a) kann unmittelbar danach der Verfahrensschritt b) zur thermischen Aushärtung der im Verfahrensschritt a) aufgetragenen Überzugsschicht folgen. Allgemein gesagt, wird jedoch zwischen die Verfahrensschritte a) und b) ein kurzer Zeitraum eingefügt, z. B. von 2 bis 30 Minuten, dessen Zweck, in Abhängigkeit von der Art des aufgetragenen Beschichtungsmittels, beispielsweise im Abdunsten und/oder Egalisieren (im Fall flüssiger Beschichtungsmittel) oder im Schmelzen und Egalisieren (im Fall pulverförmiger Beschichtungsmittel) besteht. Derartige Prozesse, die während dieses Zeitraums stattfinden, können durch Hitzeeinwirkung unterstützt werden. Zum Beispiel betragen die Objekttemperaturen 20°C bis 120°C. In jedem Fall fällt jedoch die Temperatur unter den Temperaturwert ab, der eine erhebliche chemische Vernetzung bewirkt, besonders durch radikalische Polymerisation. Die Temperatur liegt insbesondere unter der Mindesttemperatur, die für thermische Vernetzung im Verfahrensschritt b) erforderlich ist.

**[0046]** Im Verfahrensschritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die thermische Aushärtung der aufgetragenen Überzugsschicht durch Wärmeanwendung. Dabei erhält man Überzugsschicht-Temperaturen oder Objekttemperaturen, die ausreichen, um die radikalische Polymerisation einzuleiten und zu vollenden. Die Temperaturkurve während der thermischen Aushärtung kann konstant sein oder einem mehrstufigen Verlauf folgen. Letzteres kann z. B. besonders zweckmäßig sein, wenn ein Beschichtungsmittel verwendet wurde, das nicht ausschließlich durch radikalische Polymerisation von olefinischen Doppelbindungen aushärtet, sondern ein doppelt aushärtendes Beschichtungsmittel ist, wie oben beschrieben. Die Objekttemperaturen während des Verfahrensschritts b) betragen z. B. 60°C bis 180°C.

**[0047]** Die Wärmeanwendung während der thermischen Aushärtung gemäß Verfahrensschritt b) kann nach einer herkömmlichen Methode oder in einer Kombination verschiedener herkömmlicher Methoden stattfinden, z. B. durch Bestrahlung mit Infrarotlicht und/oder Licht im nahen Infrarotbereich und/oder durch Konvektion und/oder induktive Erwärmung (im Fall von Metallsubstraten). Infrarotbestrahlung und/oder Konvektion werden bevorzugt.

**[0048]** Die Aushärtung der Überzugsschicht kann durch die Wirkung von UV-Strahlung vor, während und/oder nach der thermischen Aushärtung gemäß Verfahrensschritt b) unterstützt werden. Es ist jedoch vorzuziehen, auf eine unterstützende UV-Bestrahlung zu verzichten.

**[0049]** Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung von Beschichtungen auf Substraten für Außenanwendungen, aber auch auf Substraten für Innenanwendungen, z. B. wenn die letzteren UV-Strahlen von einfallendem Sonnenlicht oder von UV-strahlenden Innenraumleuchten ausgesetzt sind, oder wenn sie vorbeugend gegen UV-Strahlen geschützt werden sollen.

**[0050]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft beim industriellen und Kraftfahrzeugbeschichten eingesetzt werden, im letzteren Fall sowohl beim Erstlackieren als auch beim Nachlackieren von Kraftfahrzeugen.

**[0051]** Substrate, besonders industriell hergestellte Substrate, wie z. B. Kraftfahrzeugkarosserien, können mit Beschichtungen versehen werden, die eine außergewöhnliche Auswahl technologischer Eigenschaften von wetterbeständigen Beschichtungen aufweisen, die unter UV-Strahlung durch radikalische Polymerisation von olefinischen Doppelbindungen chemisch vernetzt werden. Auf die Anwendung der UV-Aushärtungstechnologie kann verzichtet werden, z. B. kann die Aushärtung in Einbrennöfen erfolgen, die herkömmlicherweise bei der industriellen Erstlackierung verwendet werden, oder in beheizten Beschichtungshauben, die herkömmlicherweise für Lackierereien eingesetzt werden, oder mit Hilfe herkömmlicher Infrarotstrahler.

## BEISPIELE

### BEISPIEL 1 (HERSTELLUNG EINER POLYURETHANACRYLATLÖSUNG)

**[0052]** Eine Lösung von 80 Gew.-% eines Urethanacrylats in Butylacetat wurde hergestellt, indem zunächst 0,125 mol Neopentylglycol bei 65°C in Butylacetat aufgelöst wurde. Dann wurde 1 Mol trimeres Hexandiisocyanat bei 65°C zugesetzt und die Charge wurde auf 70°C erwärmt. Nach Ablauf der exothermen Reaktion wurde die Erwärmung auf 80°C fortgesetzt, bis ein konstanter NCO-Wert erzielt wurde. Dann wurden 4-Methoxyphenol (Inhibitor) und Dibutylzinndilaurat (Katalysator) in jedem Fall in einer Menge von 0,05 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Charge, zugesetzt. 2,75 mol Butandiolmonoacrylat wurden bei 60°C so zugesetzt, daß eine Temperatur von 80°C nicht überschritten wurde. Nachdem man einen NCO-Wert von < 0,1 erhielt, wurde dann der Feststoffgehalt mit Butylacetat reguliert.

**[0053]** Herstellung von mehrschichtigen Überzügen mit einer äußeren Klarlackschicht:

### BEISPIEL 2 (VERGLEICH)

**[0054]** Die Harzlösung von Beispiel 1 wurde mit Butylacetat auf einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% verdünnt. 97 Gewichtsteile dieser Lösung wurden mit 0,1 Gewichtsteil eines radikalisch polymerisierbaren Silicon-Egalisierungshilfsmittels, 1 Gewichtsteil eines Lichtstabilisators (HALS-Verbindung vom Piperidin-Typ), 0,5 Gewichtsteil eines UV-Absorbers auf der Basis von Benzotriazol, 1 Gewichtsteil eines Photoinitiators aus der Gruppe der  $\alpha$ -Hydroxyketone und 0,4 Gewichtsteil eines Photoinitiators aus der Gruppe der Acylphosphinoxide vermischt, um ein Klarlack-Beschichtungsmittel zu bilden.

**[0055]** Das so erhaltene Klarlack-Beschichtungsmittel wurde durch Sprühen in einer Trockenschichtdicke von 35  $\mu\text{m}$  auf Testtafeln aufgebracht, die mit einer dreischichtigen Vorbeschichtung aus Kataphoresegrundierung, Haftgrund und wassergelöster Grundlackschicht versehen waren, wobei die letztere 10 Minuten bei 80°C getrocknet wurde. Nach 10-minütigem Abdunsten bei 60°C wurde die Klarlack-Überzugsschicht durch UV-Strahlung ausgehärtet (Quecksilbermitteldruckstrahler mit einer Leistung von 100 W/cm, Objektstand 14 cm, Bandgeschwindigkeit 1,5 m/min).

### BEISPIEL 3 (ERFINDUNGSGEMÄSS)

**[0056]** Die Harzlösung von Beispiel 1 wurde mit Butylacetat auf einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% verdünnt. 96,5 Gewichtsteile dieser Lösung wurden mit 0,1 Gewichtsteil eines Silicon-Egalisierungshilfsmittels von Beispiel 2, 0,6 Gewichtsteil des UV-Absorbers von Beispiel 2, 1,2 Gewichtsteilen des 3,3,5,5-polysubstituierten Morpholin-2-on-Derivats gemäß US 6,140,326, Beispiel A 19 (als Lichtstabilisator) und 1,6 Gewichtsteilen eines wärmeunbeständigen Peroxid-Radikalinitiators (Trigonox® 21 von Akzo) vermischt, um ein Klarlack-Beschichtungsmittel zu bilden.

**[0057]** Das so erhaltene Klarlack-Beschichtungsmittel wurde durch Sprühen in einer Trockenschichtdicke von 35  $\mu\text{m}$  auf Testtafeln aufgebracht, die mit einer dreischichtigen Vorbeschichtung aus Kataphoresegrundierung, Haftgrund und wassergelöster Grundlackschicht versehen waren, wobei letztere 10 Minuten bei 80°C getrock-



net wurde. Nach 10-minütigem Abdunsten bei 60°C wurde die Klarlack-Überzugsschicht 20 min bei 140°C eingebrannt.

#### BEISPIEL 4 (VERGLEICH)

**[0058]** Es wurden die gleichen Arbeiten ausgeführt wie in Beispiel 3, wobei aber 1,2 Gewichtsteile Lichtstabilisator von Beispiel 2 anstelle von 1,2 Gewichtsteilen des in Beispiel 3 eingesetzten Lichtstabilisators verwendet wurden.

**[0059]** Die Klarlackschicht war nicht ausgehärtet, sondern klebrig.

#### BEISPIEL 5 (VERGLEICH)

**[0060]** Es wurden die gleichen Arbeiten ausgeführt wie in Beispiel 3, wobei aber 97,7 Gewichtsteile statt 96,5 Gewichtsteilen der Harzlösung von 50 Gew.-% eingesetzt wurden und keine Lichtstabilisatoren verwendet wurden.

**[0061]** Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse technologischer Tests der in den Beispielen 2, 3 und 5 hergestellten mehrschichtigen Überzüge.

TABELLE 1

	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 5
Restglanz (%) <sup>1</sup>	78	78	78
Pendelhärte gemäß DIN EN ISO 1522 (Schwingungen)	115	114	114
Kurzzeitbewitterung gemäß SAE J 1960, 5000 Stunden CAM 180	o.k.	o.k.	unbefriedigend, erhebliche Glanzmindernung nach 700 Stunden

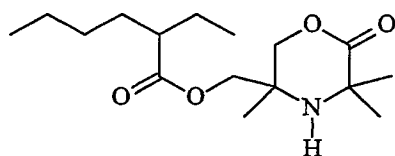
**[0062]** Der Restglanz in % wurde gemessen (Verhältnis des ursprünglichen Glanzes des mehrschichtigen Überzugs zu seinem Glanz nach dem Aufrauen, Glanzmessung in jedem Fall bei einem Leuchtwinkel von 20°). Das Aufrauen wurde unter Verwendung der Amtec Kistler-Laborwaschanlage ausgeführt (vgl. Th. Klimasch und Th. Engbert, Development of a uniform laboratory test method for assessing the car-wash scratch resistance of automotive top coats [Entwicklung eines einheitlichen Labortestverfahrens zur Bewertung der Waschanlagenkratzfestigkeit von Kraftfahrzeug-Schlußlackierungen], in DFO Proceedings 32, S. 59–66, Technologie-Tage, Sitzungsbericht des Seminars am 29. und 30. April 1997 in Köln, veröffentlicht von Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e. V., Adersstraße 94, 40215 Düsseldorf).

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung mit den folgenden Schritten:

- (a) Aufbringen einer Beschichtung auf ein Substrat aus einem Beschichtungsmittel, dessen Harzfeststoffe ein durch radikalische Polymerisation von Olefindoppelbindungen härtpbares Bindemittelsystem aufweisen und das, bezogen auf die Harzfeststoffe, 0,1 bis 4 Gew.-% eines durch 3,3,5,5-Polysubstitution sterisch gehinderten Morpholin-2-on-Derivats als Lichtstabilisator enthält; und
- (b) Hitzehärten der aufgetragten Überzugsschicht, wobei das Beschichtungsmittel thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Morpholin-2-on-Derivat die folgende Verbindung ist:



3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Beschichtungsmittel aus der Gruppe

ausgewählt ist, die aus wasserlöslichen Beschichtungsmitteln, lösungsmittelhaltigen Beschichtungsmitteln, lösungsmittelfreien Beschichtungsmitteln, wasserfreien Beschichtungsmitteln und Pulverbeschichtungsmitteln besteht.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung als einschichtige Beschichtung aufgebracht wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung als mindestens eine Überzugsschicht eines mehrschichtigen Überzugs aufgebracht wird, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer Grundierung, einem Haftgrund, einer Grundlackschicht, einer Klarlackschicht, einer einschichtigen Decklackierung und einer Versiegelungsschicht besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Überzugsschicht aus einem Klarlackbeschichtungsmittel als äußere Klarlackschicht auf eine pigmentierte Grundlackschicht aufgebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Überzugsschicht aus einem durchsichtigen Versiegelungsbeschichtungsmittel als Versiegelungsschicht auf eine Beschichtung aufgebracht wird, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Klarlackschicht und Decklackierung besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Überzugsschicht aus einem Decklackierungsmittel als äußere pigmentierte Decklackierungsschicht auf ein vorbeschichtetes Substrat aufgebracht wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Substrate aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Kraftfahrzeugkarosserien und -karosserieteilen besteht.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Hitzehärtung durch mindestens eine Art der Wärmeanwendung erfolgt, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Infrarotbestrahlung und Konvektionsheizung besteht.

11. Substrat mit einer Beschichtung, die gemäß einem Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen