



(19)  
**Bundesrepublik Deutschland**  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 103 92 286 B4 2009.03.05**

(12)

## Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **103 92 286.5**  
 (86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP03/01684**  
 (87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/068870**  
 (86) PCT-Anmeldetag: **18.02.2003**  
 (87) PCT-Veröffentlichungstag: **21.08.2003**  
 (43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
 in deutscher Übersetzung: **19.05.2005**  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **05.03.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 167/00 (2006.01)**  
**C09D 133/04 (2006.01)**  
**C09D 161/28 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:  
**2002-40834 18.02.2002 JP**

(73) Patentinhaber:  
**Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo, JP**

(74) Vertreter:  
**WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS,  
 KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising**

(72) Erfinder:  
**Sugiura, Kazutoshi, Yokohama, Kanagawa, JP;  
 Masuda, Kazuhiro, Hiratsuka, Kanagawa, JP;  
 Katoh, Hiromi, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Nagai,  
 Kenichi, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Matsuno,  
 Yoshizumi, Hadano, Kanagawa, JP**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:  
**EP 07 68 328 B1**  
**EP 05 96 460 B1**

(54) Bezeichnung: **Beschichtungszusammensetzung und deren Verwendung**

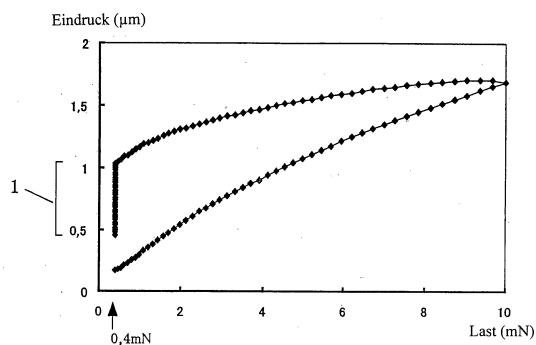
(57) Hauptanspruch: Wärmehärtbare und photohärtbare Beschichtungszusammensetzung, umfassend:

(A) wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Monomeren, Harzen mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen, und Harzen mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und wärmehärtbaren funktionellen Gruppen;

(B) ein hydroxylhaltiges Polyesterharz, hergestellt durch Veresterung einer mehrbasigen Säure (a) mit einem mehrwertigen Alkohol (b), die eine alicyclische mehrbasige Säure (a1) und einen alicyclischen mehrwertigen Alkohol (b1) in einem Anteil von 50% bis 100%, bezogen auf das Gesamtgewicht von mehrbasiger Säure (a) und mehrwertigem Alkohol (b), enthalten, wobei der mehrwertige Alkohol (b) 50% oder mehr alicyclischen mehrwertigen Alkohol (b1) umfaßt, bezogen auf das Gewicht des mehrwertigen Alkohols (b);

(C) ein Vernetzungsmittel; und

(D) einen Photopolymerisationsinitiator.



**Beschreibung**

Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Beschichtungszusammensetzung und deren Verwendung zur Bildung eines Beschichtungsfilms.

Stand der Technik

**[0002]** Zur Bildung eines Beschichtungsfilms auf den Karosserien von Fahrzeugen wie Kraftfahrzeugen, Motorrädern, Transportfahrzeugen und dergleichen ist ein Verfahren weitverbreitet, bei dem eine wärmehärtbare Beschichtungszusammensetzung, die ein Harz mit wärmehärtbaren funktionellen Gruppen, beispielsweise ein hydroxylhaltiges Acrylharz, und ein Vernetzungsmittel, beispielsweise ein Melaminharz, enthält, auf die zu beschichtende Fahrzeugkarosserie aufgebracht wird und die aufgebrachte Beschichtungszusammensetzung anschließend durch Erwärmen gehärtet wird. Bei diesem Verfahren kann ein Beschichtungsfilm mit ausgezeichneten Filmeigenschaften hinsichtlich Haftung, Härte etc. gebildet werden.

**[0003]** In den letzten Jahren wurde es notwendig, den Energieverbrauch bei dem oben genannten Verfahren zur Bildung des Beschichtungsfilms zu verringern und die Produktivität zu erhöhen. Beispielsweise dauert der Warmhärtungsschritt auf einer Lackieranlage für Kraftfahrzeugkarosserien üblicherweise etwa 40 Minuten bei etwa 140°C; wenn das Förderband mit einer Geschwindigkeit von 3 m/min läuft, benötigt dieser Schritt einen Platz mit einer Länge von etwa 120 m für die Trocknungs-ofenanlage. Um Platz und Energie zu sparen ist daher eine Verkürzung der Erwärmungszeit bei dem Warmhärtungsschritt gefordert. Außerdem ist eine Verringerung der Erwärmungszeit bevorzugt, um CO<sub>2</sub>, Ruß etc. zu senken, die zu Umweltproblemen führen.

**[0004]** Ferner ist es wegen des besseren Aussehens inzwischen immer notwendiger, daß der auf einer Kraftfahrzeugkarosserie gebildete Beschichtungsfilm eine verbesserte Beständigkeit gegen Kratzer beim Autowaschen, Schrammen um Schlüssellocher etc. besitzt. Es war daher wichtig, eine Beschichtungszusammensetzung zu entwickeln, die auf einer Kraftfahrzeugkarosserie oder dergleichen einen Beschichtungsfilm mit ausgezeichneter Festigkeit gegen Kratzer beim Autowaschen, gegen Schrammen etc. bilden kann.

**[0005]** Die EP 0 596 460 B1 beschreibt ein Überzugsmittel mit einer Bindemittelzusammensetzung, die enthält: (A) ein oder mehrere Vernetzungsmittel, die zur Umesterung befähigte Gruppen enthalten, (B) ein oder mehrere (Meth)acrylcopolymere, Polyester- und/oder Polyurethanharze mit wenigstens einer definierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Gruppe und einer OH-Zahl von bis zu 350 mg KOH/g, (C) ein oder mehrere thermisch und/oder photochemisch aktivierbare Initiatoren, (D1) ein oder mehrere Melaminharzvernetzer, (D2) ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate, (E) ein oder mehrere (meth)acryloylfunktionalisierte Reaktivverdünner, die frei von OH-Gruppen sind, (F) ein oder mehrere Diole, Triole, Polyole und/oder hydroxy-funktionelle Polyether, Polyester und/oder (Meth)acrylpolymer. Das Überzugsmittel eignet sich zur Herstellung mehrschichtiger Überzüge in der Fahrzeugindustrie.

**[0006]** Um die Erwärmungszeit bei der Bildung eines Beschichtungsfilms zu verkürzen, offenbaren die ungeprüften japanischen Offenlegungsschriften Nr. 1988-113085 und Nr. 1989-11169 ein Verfahren, bei dem ein Substrat mit einer UV-härtbaren und wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzung beschichtet wird, die UV-härtbare polyfunktionelle (Meth)acrylate, Polymere aus Mono(meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole und Polyisocyanatverbindungen oder Melaminharze etc. enthält, und dann zur Bildung eines Beschichtungsfilms eine UV-Bestrahlung gefolgt von einer etwa 5- bis 30-minütigen Warmhärtung durchgeführt wird. Obwohl das Verfahren mit dieser Beschichtungszusammensetzung die Erwärmungszeit verkürzen kann, läßt sich mit diesem Verfahren jedoch kein gehärteter Beschichtungsfilm mit ausgezeichneter Kratzfestigkeit bilden.

**[0007]** Das US Patent Nr. 5 425 970 offenbart ein Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms, das das Ausbilden einer farbigen Grundschicht auf einem zu beschichtenden Substrat, das Beschichten der Grundschicht mit einer klaren wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzung, das Warmhärten des resultierenden Beschichtungsfilms, ein weiteres Beschichten des Films mit einer klaren strahlungshärtbaren Beschichtungszusammensetzung mit radikalisch polymerisierbaren Bindemitteln, wie (Meth)acryl-funktionellen (Meth)acrylsäure-Copolymeren, Epoxy(meth)acrylaten, Polyester(meth)acrylaten etc, oder kationisch polymerisierbaren Bindemitteln, wie polyfunktionellen Epoxyoligomeren etc, und das Bestrahlen des Films zu dessen Härtung umfaßt. Obwohl das Verfahren mit dieser strahlungshärtbaren klaren Beschichtungszusammensetzung die Gesamterwärmungszeit verringern kann, läßt sich damit jedoch kein gehärteter Beschichtungsfilm mit

ausgezeichneter Kratzfestigkeit bilden.

#### Offenbarung der Erfindung

**[0008]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen, die es ermöglicht, die Erwärmungszeit für die Bildung eines gehärteten Beschichtungsfilms zu verringern und dadurch dazu beizutragen, Platz und Energie zu sparen sowie CO<sub>2</sub> und andere umweltschädliche Substanzen zu verringern, und einen Beschichtungsfilm mit ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich Kratzfestigkeit, Härte, Haftung etc. zu bilden.

**[0009]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms unter Verwendung der obigen Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen.

**[0010]** Weitere Aufgaben und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

**[0011]** Um die obigen Aufgaben zu lösen, haben die Erfinder umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Als Ergebnis haben die Erfinder gefunden, daß die Erwärmungszeit zum Härten eines Beschichtungsfilms durch einen zusätzlichen Photohärtungsschritt verringert werden kann, wenn eine wärmehärtbare und photohärtbare Beschichtungszusammensetzung verwendet wird, die eine spezielle radikalisch polymerisierbare Verbindung, ein spezielles Polyesterharz, ein Vernetzungsmittel und einen Photopolymerisationsinitiator enthält. Die Erfinder haben außerdem gefunden, daß der resultierende gehärtete Beschichtungsfilm hohe Elastizität sowie ausgezeichnete Härte besitzt und so eine ausgezeichnete Kratzfestigkeit hat, und daß der Film weitere überlegene Eigenschaften hinsichtlich Haftung etc. aufweist. Auf Grundlage dieser neuen Erkenntnisse haben die Erfinder weitere Untersuchungen durchgeführt und die vorliegende Erfindung gemacht.

**[0012]** Die vorliegende Erfindung stellt eine Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 1 und deren Verwendung in einem Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms gemäß Anspruch 10 bereit. Zweckmäßige Ausführungsarten sind in den Unteransprüchen wiedergegeben.

**[0013]** Die Beschichtungszusammensetzung und deren Verwendung in einem Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms auf einem Substrat gemäß der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend ausführlich beschrieben.

#### Wärmehärtbare und photohärtbare Beschichtungszusammensetzung

**[0014]** Die wärmehärtbare und photohärtbare Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfaßt die Verbindung (A), das hydroxylhaltige Polyesterharz (B), das Vernetzungsmittel (C) und den Photopolymerisationsinitiator (D), die oben genannt sind.

#### Verbindung (A)

**[0015]** Die Verbindung (A) ist wenigstens eine Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Monomeren und Harzen, die radikalisch polymerisierbare ungesättigte Gruppen und wärmehärtbare funktionelle Gruppen enthalten.

**[0016]** Ein radikalisch polymerisierbares ungesättigtes Monomer hat ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare ungesättigte Gruppen pro Molekül. Solche Monomere sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus monofunktionellen polymerisierbaren Monomeren mit einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe pro Molekül, bifunktionellen polymerisierbaren Monomeren mit zwei radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen pro Molekül und polyfunktionellen polymerisierbaren Monomeren mit drei oder mehr radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen pro Molekül. Diese Monomere können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. Beispiele hierfür sind nachfolgend angegeben.

**[0017]** Beispiele für monofunktionelle polymerisierbare Monomere umfassen Styrol, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Cyclohexenyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat,  $\epsilon$ -Caprolacton-modifiziertes Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Phenoxy polyethylenglycol(meth)acrylat, Dicyclopentenyl(meth)acrylat, Dicyclopentenyloxyethyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat,  $\epsilon$ -Caprolacton-modifiziertes Hydroxyethyl(meth)acrylat, Polyethylenglycolmono(meth)acrylat, Polypropylenglycolmono(meth)acrylat, 2-Hydro-

xy-3-phenoxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-butoxypropyl(meth)acrylat, Phthalsäuremonohydroxyethyl(meth)acrylat, para-Cumylphenoxyethylenoxid-modifiziertes (Meth)acrylat, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamidbutylether, Acryloylmorpholin, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N-Vinyl-2-pyrrolidon etc.

**[0018]** Beispiele für bifunktionelle polymerisierbare Monomere umfassen Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Polyethylenglycoldi(meth)acrylat, Propylenglycoldi(meth)acrylat, Dipropylenglycoldi(meth)acrylat, Polypropylenglycoldi(meth)acrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, Bisphenol-A-Ethylenoxid-modifiziertes Di(meth)acrylat, Bisphenol-A-Propylenoxid-modifiziertes Di(meth)acrylat, 2-Hydroxy-1-acryloxy-3-methacryloxypropan, Tricyclodecandimethanoldi(meth)acrylat, Di(meth)acryloyloxyethylsäurephosphat etc. Geeignete bifunktionelle Monomere umfassen solche Monomere, die im Handel unter den Handelsnamen "KAYARAD HX-220", "KAYARAD HX-620", "KAYARAD R-604", "MANDA" und dergleichen (Produkte von Nippon Kayaku Co., Ltd.) erhältlich sind.

**[0019]** Beispiele für polyfunktionelle polymerisierbare Polymere mit drei oder mehr radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen pro Molekül umfassen Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropanethylenoxid-modifiziertes Tri(meth)acrylat, Trimethylolpropanpropylenoxid-modifiziertes Tri(meth)acrylat, Glycerintri(meth)acrylat, Glycerinethylenoxid-modifiziertes Tri(meth)acrylat, Glycerinpropylenoxid-modifiziertes Tri(meth)acrylat, Pentaerythritoltri(meth)acrylat, Pentaerythritoltetra(meth)acrylat, Isocyanursäureethylenoxid-modifiziertes Triacrylat, Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat etc.

**[0020]** Zur Verbesserung der Härtebarkeit der Beschichtungszusammensetzung, der Kratzfestigkeit des gehärteten Beschichtungsfilms etc. sind radikalisch polymerisierbare ungesättigte Monomere mit zwei oder mehr radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen pro Molekül bevorzugt.

**[0021]** Beispiele für Harze mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen umfassen ungesättigte Acrylharze, ungesättigte Urethanharze, ungesättigte Epoxyharze, Polyester(meth)acrylate, ungesättigte Silconharze etc. Diese Harze können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

**[0022]** Ein Harz mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und wärmehärtbaren funktionellen Gruppen ist ein Harz, das ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare ungesättigte Gruppen und ein oder mehrere wärmehärtbare funktionelle Gruppen pro Molekül aufweist. Wegen der besseren Härtebarkeit der Beschichtungszusammensetzung enthält das Harz vorzugsweise zwei oder mehr radikalisch polymerisierbare ungesättigte Gruppen und zwei oder mehr wärmehärtbare funktionelle Gruppen pro Molekül. Beispiele für wärmehärtbare funktionelle Gruppen sind Hydroxylgruppen, Säuregruppen, Epoxygruppen, Isocyanatgruppen und ähnliche funktionelle Gruppen. Beispiele für die Säuregruppen umfassen Carboxylgruppen, Phosphatgruppen etc.

**[0023]** Beispiele für Harze mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und wärmehärtbaren funktionellen Gruppen umfassen Acrylharze mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und Hydroxylgruppen, Acrylharze mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und Carboxylgruppen, Acrylharze mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und Epoxygruppen, Acrylharze mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und Isocyanatgruppen, Polyesterharze mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und Hydroxylgruppen, Polyesterharze mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und Carboxylgruppen, Cresol-Novolac-Epoxyharze mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und Epoxygruppen etc. Diese Harze können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

#### Hydroxylhaltiges Polyesterharz (B)

**[0024]** Das hydroxylhaltige Polyesterharz (B) wird hergestellt, indem man eine oder mehrere mehrbasige Säure(n) (a) und einen oder mehrere mehrwertige Alkohol(e) (b) mit üblichen Verfahren verestert. Für die Veresterungsreaktion sind Verfahren zur direkten Veresterung und Umesterungsverfahren geeignet.

**[0025]** Die mehrbasige(n) Säure(n) (a) und der oder die mehrwertige(n) Alkohol(e) (b) zur Herstellung von Polyesterharz (B) umfassen alicyclische mehrbasige Säure(n) (a1) und/oder alicyclische(n) mehrwertige(n) Alkohol(e) (b1) in einem Anteil von 50 bis 100%, bezogen auf das Gesamtgewicht von mehrbasiger Säure (a) und mehrwertigem Alkohol (b). Dieser Anteil erlaubt die Bildung eines Beschichtungsfilms mit ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich Kratzfestigkeit, Härte, Haftung etc. und macht es leicht, die Erwärmungszeit zum Här-

ten des Beschichtungsfilms zu verkürzen. Wenn der Anteil weniger als 20 Gew.-% beträgt, wird der resultierende Beschichtungsfilm in Härte und Haftung unbefriedigend.

**[0026]** Der Anteil an alicyclischer mehrbasiger Säure (a1) in der mehrbasigen Säure (a) beträgt vorzugsweise 50 Gew.-% oder mehr und besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%. Der Anteil an alicyclischem mehrwertigem Alkohol (b1) im mehrwertigen Alkohol (b) beträgt 50 Gew.-% oder mehr und besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%. Wenn die Anteile von alicyclischer mehrbasiger Säure (a1) in der mehrbasigen Säure (a) und von alicyclischem mehrwertigem Alkohol (b1) im mehrwertigen Alkohol (b) jeweils 50 Gew.-% oder mehr betragen, läßt sich ein Beschichtungsfilm mit ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich Kratzfestigkeit, Härte, Haftung etc. bilden und die Erwärmungszeit zum Härten des Beschichtungsfilms kann leichter verkürzt werden.

**[0027]** Die Anteile von alicyclischer mehrbasiger Säure (a1) und von alicyclischem mehrwertigem Alkohol (b1) sind hier alle auf Feststoffbasis ausgedrückt.

**[0028]** Beispiele für mehrbasige Säuren (a) umfassen zweibasige Säuren wie Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Hexahydrotrimellithsäure, Tetrahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Succinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäureanhydrid etc; niedere Alkylester zweibasiger Säuren; dreibasige oder höhere mehrbasige Säuren wie Trimellithsäureanhydrid, Methylcyclohexentricarbonsäure, Pyromellithsäureanhydrid, etc; und dergleichen.

**[0029]** Von den obigen mehrbasigen Säuren (a) wird (werden) die alicyclische(n) mehrbasige(n) Säure(n) (a1) in der vorher festgelegten Menge verwendet. Eine bevorzugte alicyclische mehrbasige Säure (a1) ist eine Säure, die ein oder zwei 4-6-gliedrige Ringe oder ähnliche alicyclische Strukturen und zwei oder mehr Carboxylgruppen pro Molekül aufweist. Beispiele für solche bevorzugten alicyclischen mehrbasigen Säuren (a1) umfassen Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Hexahydrotrimellithsäure, Tetrahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäure; Anhydride dieser Säuren; etc.

**[0030]** Als mehrbasige Säure (a) werden hauptsächlich ein oder mehrere mehrbasige Säuren verwendet, die aus den obigen zweibasigen Säuren und niederen Alkylestern davon ausgewählt sind; dreibasige oder höhere mehrbasige Säuren werden optional verwendet.

**[0031]** Falls notwendig können die obigen mehrbasigen Säuren (a) in Kombination mit einbasigen Säuren wie Benzoesäure, Crotonsäure, p-tert-Butylbenzoesäure etc. zur Einstellung des Molekulargewichts etc. verwendet werden. Ölfettsäuren wie Kokosölfettsäuren, Fettsäuren von dehydriertem Kastoröl etc. können ebenfalls verwendet werden.

**[0032]** Geeignete mehrwertige Alkohole (b) umfassen zweiwertige Alkohole, die zwei Hydroxylgruppen pro Molekül aufweisen, und mehrwertige Alkohole mit drei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül.

**[0033]** Beispiele für zweiwertige Alkohole umfassen Glycole wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Trimethylenglycol, Tetraethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,2-Butandiol, 3-Methyl-1,2-butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 2,3-Dimethyltrimethylenglycol, Tetramethylenglycol, 3-Methyl-4,5-pentandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, Neopentylglycol, Hydroxy-pivalinsäureneopentylglycolester etc; Polylactondiole, die durch Addition von Lactonen wie  $\epsilon$ -Caprolacton oder dergleichen an diese Glycole erhalten werden; Polyesterdiole wie Bis(hydroxyethyl)terephthalat etc; alicyclische zweiwertige Alkohole wie Cyclohexan-1,4-dimethylol, hydriertes Bisphenol-A, Spiroglycol, Dihydroxymethyltricyclodecan etc; und dergleichen.

**[0034]** Beispiele für mehrwertige Alkohole mit drei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül umfassen Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolathan, Diglycerin, Triglycerin, 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Sorbitol, Mannitol, etc.

**[0035]** Von den obigen mehrwertigen Alkoholen (b) werden der oder die alicyclische(n) mehrwertige(n) Alkohol(e) (b1) in der vorher festgelegten Menge verwendet. Ein bevorzugter alicyclischer mehrwertiger Alkohol (b1) ist ein Alkohol, der ein oder zwei 4-6-gliedrige Ringe oder ähnliche alicyclische Strukturen und zwei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül aufweist. Beispiele für solche bevorzugten alicyclischen mehrwertigen Al-

kohole (b1) umfassen Cyclohexan-1,4-dimethylol, hydriertes Bisphenol-A, Spiroglycol, Dihydroxymethyltricyclodecan etc.

**[0036]** Das hydroxylhaltige Polyesterharz (B), das aus den obigen Ausgangsmaterialien hergestellt wird, hat eine massegemittelte Molekülmasse von üblicherweise etwa 500 bis etwa 500.000, vorzugsweise etwa 1.000 bis etwa 100.000, besonders bevorzugt etwa 2.000 bis 50.000; eine Hydroxylzahl von etwa 20 bis etwa 800 mg KOH/g, vorzugsweise etwa 80 bis etwa 200 mg KOH/g; und eine Säurezahl von etwa 4 bis etwa 200 mg KOH/g, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 100 mg KOH/g.

#### Vernetzungsmittel (C)

**[0037]** Das Vernetzungsmittel (C) ist eine Verbindung, die eine Vernetzungsreaktion mit den wärmehärtbaren funktionellen Gruppen der Verbindung (A) und den Hydroxylgruppen des hydroxylhaltigen Polyesterharzes (B) eingeht. Beispiele für solche Vernetzungsmittel (C) umfassen Polyisocyanatverbindungen, Melaminharze, Guanaminharze, Harnstoffharze etc.

**[0038]** Um einen Beschichtungsfilm mit ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich Kratzfestigkeit, Härte, Haftung etc. zu erhalten, ist es bevorzugt, eine Polyisocyanatverbindung allein oder in Kombination mit einem Melaminharz zu verwenden. Wenn eine Polyisocyanatverbindung und ein Melaminharz in Kombination verwendet werden, liegt das Gewichtsverhältnis von Polyisocyanatverbindungen/Melaminharz auf Feststoffbasis im Bereich von etwa 10/90 bis etwa 90/10.

**[0039]** Das Polyisocyanat ist eine Verbindung mit zwei oder mehr freien Isocyanatgruppen pro Molekül. Beispiele hierfür umfassen organische Polyisocyanate, einschließlich aliphatischen Diisocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dimersäurediisocyanat, Lysindiisocyanat und dergleichen; alicyclische Diisocyanate wie hydriertes Xylylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Methylendis(cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und dergleichen; aromatische Diisocyanate wie Toluoldiisocyanat, Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, Naphthalindiisocyanat und dergleichen; trivalente oder höhere organische Polyisocyanatverbindungen wie 2-Isocyanatoethyl-2,6-diisocyanatocaproat, 3-Isocyanatomethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat (gewöhnlich als Triaminononantriisocyanat bezeichnet) und dergleichen; etc.

**[0040]** Andere geeignete Polyisocyanatverbindungen sind Dimere und Trimere der obigen Polyisocyanatverbindungen; Prepolymere, die durch die Urethanbildungsreaktion von Polyisocyanatverbindungen mit mehrwertigen Alkoholen, niedermolekularen Polyesterharzen, Wasser etc. in Gegenwart eines Überschusses von Isocyanaten gebildet werden; usw.

**[0041]** Polyisocyanatverbindungen können mit einem Blockierungsmittel blockiert werden. Beispiele für Blockierungsmittel umfassen Phenole, Oxime, Lactame, Alkohole, Mercaptane, aktive Methylenverbindungen wie Diethylmalonat etc. Eine blockierte Polyisocyanatverbindung wird vorzugsweise in Kombination mit einem Katalysator für die Abspaltung des Blockierungsmittels verwendet.

**[0042]** Unblockierte Polyisocyanatverbindungen und blockierte Polyisocyanatverbindungen können in Kombination verwendet werden.

**[0043]** Ein bevorzugtes Melaminharz wird beispielsweise durch teilweise oder vollständige Veretherung der Methylolgruppen in einem methylierten Melamin mit einem Monoalkohol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen erhalten. Vorzugsweise hat das Melaminharz etwa 1 bis etwa 5 Triazinringe und ein Molekulargewicht-Zahlenmittel von etwa 300 bis etwa 2.000.

**[0044]** In dem verethernten Melaminharz können die Methylolgruppen in dem methylierten Melamin vollständig veretherth sein oder sie können teilweise veretherth sein, wobei einige Methylolgruppen oder Iminogruppen übrig bleiben. Beispiele für verethernte Melaminharze umfassen alkylverethernte Melaminharze wie methylveretherthetes Melamin, ethylveretherthetes Melamin, butylveretherthetes Melamin etc. Solche verethernten Melaminharze können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

#### Photopolymerisationsinitiator (D)

**[0045]** Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält einen Photopolymerisati-

onsinitiator (D) als wesentliche Komponente. Beispiele für den Photopolymerisationsinitiator (D) umfassen Benzoin, Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinisobutylether, Diethoxyacetophenon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, Benzoldimethylketal, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Methyl-2-morpholino(4-thiomethylphenyl)propan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanon, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylethoxyphosphinoxid, Benzophenon, Methyl-o-benzoylbenzoat, Hydroxybenzophenon, 2-Isopropylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Dichlorthioxanthon, 2,4,6-Tris(trichlormethyl)-s-triazin, 2-Methyl-4,6-bis(trichlor)-s-triazin, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlor)-s-triazin, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, etc.

**[0046]** Solche Photopolymerisationsinitiatoren (D) können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

**[0047]** Die Photopolymerisationsinitiatoren (D) können in Kombination mit Photosensibilisatoren verwendet werden, um die Photopolymerisationsreaktion zu beschleunigen. Beispiele für solche Photosensibilisatoren umfassen tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Methyl-diethanolamin, Methyl-4-dimethylaminobenzoat, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, Isoamyl-4-dimethylaminobenzoat, (2-Dimethylamino)ethylbenzoat, Michler's Keton, 4,4'-Diethylaminobenzophenon etc; Alkylphosphine wie Triphenylphosphin etc; Thioether wie  $\beta$ -Thiodiglycol etc; usw.

**[0048]** Die wärmehärtbare und photohärtbare Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfaßt eine Verbindung (A), ein hydroxylhaltiges Polyesterharz (B), ein Vernetzungsmittel (C) und einen Photopolymerisationsinitiator (D) als wesentliche Komponenten, vorzugsweise in den folgenden Mengen.

**[0049]** Die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung umfaßt vorzugsweise pro 100 Gewichtsteile Polyesterharz (B) etwa 5 bis etwa 200 Gewichtsteile von Verbindung (A), etwa 5 bis etwa 200 Gewichtsteile Vernetzungsmittel (C) und etwa 0,1 bis etwa 20 Gewichtsteile Photopolymerisationsinitiator (D)

**[0050]** Wenn die Beschichtungszusammensetzung Verbindung (A), hydroxylhaltiges Polyesterharz (B), Vernetzungsmittel (C) und Photopolymerisationsinitiator (D) in den oben angegebenen Mengen enthält, hat die Zusammensetzung üblicherweise zufriedenstellende Wärme- und Photohärtungseigenschaften.

**[0051]** Besonders bevorzugt umfaßt die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung pro 100 Gewichtsteile Polyesterharz (B) etwa 5 bis etwa 100 Gewichtsteile Verbindung (A), etwa 5 bis etwa 100 Gewichtsteile Vernetzungsmittel (C) und etwa 0,1 bis etwa 10 Gewichtsteile Photopolymerisationsinitiator (D).

#### Lichtstabilisator (E)

**[0052]** Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann gegebenenfalls einen Lichtstabilisator enthalten, um die Witterungsbeständigkeit des Beschichtungsfilms zu verbessern. Der Lichtstabilisator wird als Radikalketteninhibitor verwendet, um aktive Radikalspezies abzufangen, die bei der Zersetzung eines Beschichtungsfilms gebildet werden. Beispiele für solche Lichtstabilisatoren umfassen sterisch gehinderte Amin-Lichtstabilisatoren. Der Lichtstabilisator kann gegebenenfalls in Kombination mit einem Ultraviolettabsorber (F) verwendet werden, der später beschrieben wird.

**[0053]** Lichtstabilisatoren mit ausgezeichneten Lichtstabilisierungseigenschaften sind beispielsweise sterisch gehinderte Piperidine. Beispiele für sterisch gehinderte Piperidine sind monomere sterisch gehinderte Piperidine wie Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(N-methyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, 4-Benzoyloxy-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl){[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]methyl}butylmalonat etc; oligomere sterisch gehinderte Piperidine wie Poly[[6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)imino-1,3,5-triazin-2,4-diy]][(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]hexamethylen[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)iminol]} etc; und polyestergehinderte Piperidine wie Polyester aus 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinethanol und Succinsäure etc. Die Lichtstabilisatoren sind nicht auf diese sterisch gehinderten Piperidine beschränkt.

**[0054]** Bei Verwendung in den wärmehärtbaren und photohärtbaren Beschichtungszusammensetzungen der Erfindung wird der Lichtstabilisator (E) üblicherweise in einem Verhältnis von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf den Feststoffgehalt der Beschichtungszusammensetzung.

## Ultraviolettabsorber (F)

**[0055]** Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann gegebenenfalls einen Ultraviolettabsorber enthalten, um die Witterungsbeständigkeit des Beschichtungsfilms zu erhöhen. Der Ultraviolettabsorber absorbiert einfallendes Licht und wandelt Lichtenergie in eine harmlose Form wie Wärmeenergie um, um den Zersetzungsbeginn des Beschichtungsfilms zu hemmen. Der Ultraviolettabsorber kann in Kombination mit den obigen Lichtstabilisatoren (E) verwendet werden.

**[0056]** Es können bekannte Ultraviolettabsorber verwendet werden, einschließlich Benzotriazolabsorbieren, Triazinabsorbieren, Salicylsäurederivat-Absorbieren, Benzophenonabsorbieren, etc.

**[0057]** Beispiele für Benzotriazolabsorber umfassen 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-tert-butylphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-amylphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)benzotriazol, 2-{2'-Hydroxy-3'-(3",4",5",6"-tetrahydrophthalimidmethyl)-5'-methylphenyl}benzotriazol etc.

**[0058]** Beispiele für Triazinabsorber umfassen 2,4-Bis(2,4-dimethylphenyl)-6-(2-hydroxy-4-isooctyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4((2-Hydroxy-3-dodecyloxypropyl)oxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-((2-Hydroxy-3-tridecyloxypropyl)oxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin etc.

**[0059]** Beispiele für Salicylsäurederivat-Absorber umfassen Phenylsalicylat, p-Octylphenylsalicylat, 4-tert-Butylphenylsalicylat etc.

**[0060]** Beispiele für Benzophenonabsorber umfassen 4-Dihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-2'-carboxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-5-sulfobenzophenon-Trihydrat, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-octoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-octadecyloxybenzophenon, Natrium-2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxy-5-sulfobenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 4-Dodecyloxy-2-hydroxybenzophenon, 5-Chlor-2-hydroxybenzophenon, Resorcinmonobenzoat, 2,4-Dibenzoylresorcin, 4,6-Dibenzoylresorcin, Hydroxydodecylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)benzophenon etc.

**[0061]** Bei Verwendung in der wärmehärtbaren und photohärtbaren Beschichtungszusammensetzung der Erfindung wird der Ultraviolettabsorber (F) üblicherweise in einer Menge von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% eingearbeitet, bezogen auf den Feststoffgehalt der Beschichtungszusammensetzung.

**[0062]** Um die Bearbeitbarkeit und die Oberflächenqualität des Beschichtungsfilms zu verbessern, liegt die wärmehärtbare und photohärtbare Beschichtungszusammensetzung der Erfindung vorzugsweise in Form einer Zusammensetzung auf Basis eines organischen Lösungsmittels vor.

**[0063]** Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel umfassen aromatische Lösungsmittel wie Toluol, Xylol etc; Esterlösungsmittel wie Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Methoxybutylacetat, Amylacetat, Methylcellosolveacetat, Cellosolveacetat, Diethylenglycolmonomethyletheracetat, Carbitol-Acetate etc; Etherlösungsmittel wie Dioxan, Ethylenglycoldiethylether, Ethylenglycoldibutylether etc; Ketonlösungsmittel wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon etc; usw. Diese organischen Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

**[0064]** Um die Oberflächenqualität des Beschichtungsfilms zu verbessern, wird das organische Lösungsmittel in der Beschichtungszusammensetzung der Erfindung vorzugsweise in einer solchen Menge verwendet, daß die Beschichtungszusammensetzung einen Feststoffgehalt von etwa 20 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-% und besonders bevorzugt von etwa 30 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-% hat.

**[0065]** Die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung kann eine klare Beschichtungszusammensetzung sein oder sie kann eine Farbbeschichtungszusammensetzung sein, die ein Farbpigment und/oder ein Effektpigment etc. enthält. Die Beschichtungszusammensetzung kann gegebenenfalls andere Pigmente wie Extenderpigmente enthalten.

**[0066]** Beispiele für Farbpigmente umfassen anorganische Pigmente wie Titandioxid, Eisenoxide etc; organische Pigmente wie Phthalocyanin-Blau, Chinacridon-Rot, Perylen-Rot, Phthalocyanin-Grün etc; usw. Beispiele



für Effektpigmente umfassen Aluminiumflocken, Glimmerflocken etc. Beispiele für Extenderpigmente umfassen Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Talk, Tonerde etc.

**[0067]** Falls erforderlich können der Beschichtungszusammensetzung der Erfindung bekannte Zusatzstoffe wie Oberflächenmodifikatoren, Lackläuferverhinderungsmittel, Absetzverhinderer, Weichmacher etc. zugesetzt werden.

#### Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms

**[0068]** Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann, wie nachfolgend beschrieben, zweckmäßig in verschiedenen Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms auf einem Substrat verwendet werden.

#### Zu beschichtendes Substrat

**[0069]** Obwohl das in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung zu beschichtende Substrat keiner Einschränkung unterliegt, sind die Karosserien von Fahrzeugen wie Kraftfahrzeugen, Motorrädern, Lastkraftwagen und dergleichen bevorzugt. Andere Beispiele für zu beschichtende Substrate sind Materialien für Komponenten von Fahrzeugkarosserien, einschließlich Metallsubstraten wie Aluminiumblechen und -platten, Blechen und Platten aus Aluminiumlegierungen, Stahlbleche und -platten wie kaltgewalzte Stahlbleche und -platten, galvanisierte Stahlbleche und -platten, elektrochemisch verzinkte Stahlbleche und -platten, Edelstahlbleche und -platten, verzinnte Stahlbleche und -platten etc; verschiedene Kunststoffsubstrate; usw.

**[0070]** Die Metalloberfläche einer zu beschichtenden Fahrzeugkarosserie oder eines zu beschichtenden Metallsubstrats kann durch Phosphatierung, Chromatierung, Mischoxidbehandlung etc. vorbehandelt werden. Außerdem können die zu beschichtenden Fahrzeugkarosserien, Metallsubstrate etc. einen Film als Grundierung und/oder einen Film als Zwischenschicht aufweisen, die aus verschiedenen Beschichtungszusammensetzungen zur elektrochemischen Abscheidung gebildet sind, etc.

#### Beschichtungsverfahren und Härtung

**[0071]** Das Beschichtungsverfahren für die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung unterliegt keiner Einschränkung. Ein nasser Beschichtungsfilm kann durch Verfahren wie Air-Sprühbeschichtung, druckluftlose Sprühbeschichtung, Beschichtung durch Rotationszerstäubung, elektrostatische Beschichtung, Gießlackierung etc. gebildet werden. Bei diesen Beschichtungsverfahren kann gegebenenfalls eine elektrostatische Ladung angelegt werden. Von den obigen Verfahren sind Air-Sprühbeschichtung, elektrostatische Beschichtung etc. bevorzugt. Die Beschichtungszusammensetzung wird üblicherweise in einer Filmdicke von etwa 10 bis etwa 70 µm (nach Härtung) aufgebracht.

**[0072]** Bei einer Air-Sprühbeschichtung, einer druckluftlosen Sprühbeschichtung oder einer Beschichtung durch Rotationszerstäubung wird bevorzugt eine Menge organisches Lösungsmittel verwendet, um die Viskosität der Beschichtungszusammensetzung in Abhängigkeit vom Beschichtungsverfahren zweckmäßig einzustellen, was üblicherweise im Bereich von etwa 15 bis etwa 60 Sekunden bei 20°C liegt (Viskosimeter: Ford cup Nr. 4).

**[0073]** Nach der Beschichtung eines Substrats mit der Beschichtungszusammensetzung wird der resultierende nasse Beschichtungsfilm durch Bestrahlen mit Licht nach Erwärmen oder durch Erwärmen nach Bestrahlen mit Licht so gehärtet, daß der Film im wesentlichen vollständig ausgehärtet wird.

**[0074]** Das Erwärmen kann mit bekannten Heizmitteln erfolgen. Beispiele hierfür umfassen Trockenöfen wie Heißluftöfen, elektrische Öfen, Infrarot-Induktionsöfen etc.

**[0075]** Die Heiztemperatur liegt üblicherweise im Bereich von etwa 50°C bis etwa 200°C und vorzugsweise im Bereich von etwa 70°C bis etwa 160°C. Die Erwärmungszeit liegt üblicherweise im Bereich von etwa 5 bis etwa 30 Minuten. Unter solchen Heizbedingungen kann ein Beschichtungsfilm beispielsweise durch etwa 20 Minuten Erwärmen bei etwa 140°C im Warmhärtungsschritt auf einer Lackieranlage für Kraftfahrzeugkarosserien halbgehärtet werden. Wenn die Fördergeschwindigkeit 3 m/min beträgt, benötigt dieser Schritt einen Platz für eine Trocknungsofenanlage mit einer Länge von etwa 60 m, was etwa der Hälfte der üblicherweise benötigten Länge ist. Somit können Platz und Energie gespart werden.

**[0076]** Das Licht zur Bestrahlung ist üblicherweise Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von etwa 200 bis etwa 450 nm.

**[0077]** Die Lichtquelle kann zweckmäßig so gewählt werden, daß sie Wellenlängen liefert, für die ein ausgewählter Photopolymerisationsinitiator hochempfindlich ist. Beispiele für Quellen für das oben genannte Ultraviolettlicht umfassen Hochdruck-Quecksilberlampen, Ultrahochdruck-Quecksilberlampen, Xenonlampen, Kohlebogenlampen, Metallhalogenidlampen, Sonnenlicht etc. Der Beschichtungsfilm wird mit Ultraviolettlicht bei einer Energieintensität von vorzugsweise etwa 100 bis etwa 5.000 mJ/cm<sup>2</sup> und besonders bevorzugt von etwa 300 bis etwa 3.000 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Die Bestrahlungszeit beträgt üblicherweise etwa 3 Sekunden bis etwa 3 Minuten. Der Beschichtungsfilm kann in diesem Photohärtungsschritt im wesentlichen vollständig ausgehärtet werden.

#### Schritte zur Bildung eines Beschichtungsfilms

**[0078]** Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann einen Beschichtungsfilm mit ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich Kratzfestigkeit, Härte, Haftung etc. bilden. Daher wird die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung bei dem Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms auf einem Substrat vorzugsweise zur Bildung der klaren Deckschicht verwendet.

**[0079]** Das Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms der vorliegenden Erfindung umfaßt die Bildung ein oder mehrerer farbiger Grundschichten und dann ein oder mehrerer Klarschichten auf einem zu beschichtenden Substrat zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms, wobei die klare Deckschicht aus der Beschichtungszusammensetzung der Erfindung gebildet wird.

**[0080]** Beispielsweise kann das Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms der vorliegenden Erfindung irgendeines der folgenden Verfahren (a) bis (c) zur Bildung mehrschichtiger Beschichtungsfilme sein, wobei die klare Deckschicht aus der klaren Beschichtungszusammensetzung der Erfindung gebildet wird.

**[0081]** Verfahren (a): Ein Zweischicht-Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms, wobei auf einem zu beschichtenden Substrat eine farbige Grundschicht und eine klare Deckschicht gebildet werden.

**[0082]** Verfahren (b): Ein Dreischicht-Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms, wobei auf einem zu beschichtenden Substrat in dieser Reihenfolge eine farbige Grundschicht, eine Klarschicht und eine klare Deckschicht gebildet werden.

**[0083]** Verfahren (c): Ein Dreischicht-Verfahren zur Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms, wobei auf einem zu beschichtenden Substrat in dieser Reihenfolge eine erste farbige Grundschicht, eine zweite farbige Grundschicht und eine klare Deckschicht gebildet werden.

**[0084]** Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann außerdem auch zur Bildung eines einschichtigen Beschichtungsfilms verwendet werden. In diesem Fall kann die Beschichtungszusammensetzung eine klare Beschichtungszusammensetzung sein oder sie kann eine farbige Beschichtungszusammensetzung sein. Verfahren (d) wird nachfolgend ergänzend zu den obigen Verfahren als ein weiteres Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms beschrieben.

**[0085]** Verfahren (d): Ein Einschicht-Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms, wobei ein Substrat mit der Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung in einer einzigen Schicht beschichtet wird und die Beschichtungszusammensetzung gehärtet wird.

**[0086]** Die Schritte zur Bildung eines Beschichtungsfilms in den Verfahren (a), (b), (c) und (d) werden nachfolgend ausführlich beschrieben.

**[0087]** Bei dem obigen Verfahren (a) umfaßt die Beschichtungszusammensetzung zur Bildung der farbigen Grundschicht farbige Beschichtungszusammensetzungen und Beschichtungszusammensetzungen mit Glanzeffekt.

**[0088]** Die Zusammensetzung für die farbige Grundierung ist eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis eines organischen Lösungsmittels oder eine wäßrige Beschichtungszusammensetzung, die ein Basisharz, ein Vernetzungsmittel für das Harz und ein Farbpigment enthält.

**[0089]** Beispiele für Basisharze umfassen Acrylharze, Vinylharze, Polyesterharze, Alkydharze, Urethanharze etc, und es wird wenigstens ein Basisharz eingesetzt. Vernetzbare funktionelle Gruppen in den Harzen sind beispielsweise Hydroxylgruppen, Epoxygruppen, Carboxylgruppen, Alkoxysilylgruppen, etc. Beispiele für Vernetzungsmittel umfassen alkylveretherte Melaminharze, Harnstoffharze, Guanaminharze, Polyisocyanatverbindungen, blockierte Polyisocyanatverbindungen, Epoxyverbindungen, carboxylhaltige Verbindungen etc, und es wird wenigstens ein Vernetzungsmittel eingesetzt. Die Anteile von Basisharz und Vernetzungsmittel betragen vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% Basisharz und 50 bis 10 Gew.-% Vernetzungsmittel, bezogen auf die Gesamtmenge der beiden Komponenten.

**[0090]** Zu der Zusammensetzung für die farbige Grundierung werden Farbpigmente und/oder Effektpigmente etc. gegeben, die oben als geeignete Pigmente für die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung genannt sind.

**[0091]** Bei Verfahren (a) wird das Substrat mit der Zusammensetzung für die farbige Grundierung mit einem Beschichtungsverfahren wie druckluftloser Sprühbeschichtung, Air-Sprühbeschichtung, Beschichtung durch Rotationszerstäubung etc. in einer Filmdicke von etwa 10 bis etwa 50 µm (nach Härtung) beschichtet. Bei diesen Beschichtungsverfahren kann gegebenenfalls eine elektrostatische Ladung angelegt werden. Nach dem Beschichten wird die Zusammensetzung für die Grundierung entweder durch Erwärmen für etwa 10 bis etwa 40 Minuten bei etwa 100°C bis etwa 180°C und vorzugsweise bei etwa 120°C bis etwa 160°C gehärtet, oder sie wird nicht gehärtet und das Substrat wird entweder bei Raumtemperatur ein paar Minuten stehengelassen oder etwa 1 bis etwa 20 Minuten bei etwa 40°C bis etwa 100°C vorgewärmt.

**[0092]** Zur Bildung einer klaren Deckschicht wird das Substrat mit einem der oben genannten Beschichtungsverfahren ferner mit der klaren Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung in einer Filmdicke von etwa 10 bis etwa 70 µm (nach Härtung) beschichtet. Das beschichtete Substrat wird dann erwärmt und anschließend mit Licht bestrahlt, oder es wird zuerst mit Licht bestrahlt und dann erwärmt. Auf diese Weise kann ein gehärteter mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet werden. Vorzugsweise erwärmt man etwa 5 bis etwa 30 Minuten bei etwa 100°C bis etwa 180°C, insbesondere bei etwa 120°C bis etwa 160°C, um den Beschichtungsfilm durch Vernetzung zu härten. Die Bestrahlung mit Licht erfolgt unter den oben beschriebenen Bedingungen von Wellenlänge, Lichtquelle, Bestrahlungsintensität und Bestrahlungszeit.

**[0093]** Das Verfahren des Aufbringens einer klaren Beschichtungszusammensetzung ohne Warmhärten der Grundierungszusammensetzung und des gleichzeitigen Härtens der beiden Schichten kann nachfolgend als Zweischichtsystem mit einmaliger Härtung (two-coat one-bake system; 2C1B) bezeichnet werden. Das Verfahren des Warmhärtens der Grundierungszusammensetzung, des anschließenden Aufbringens einer klaren Beschichtungszusammensetzung und des Härtens der Klarschicht kann als Zweischichtsystem mit zweimaliger Härtung (two-coat two-bake system; 2C2B) bezeichnet werden.

**[0094]** Die oben beschriebene farbige Grundierungszusammensetzung für Verfahren (a) kann als die farbige Grundierungszusammensetzung für Verfahren (b) verwendet werden. Als erste klare Beschichtungszusammensetzung zur Bildung einer Klarschicht kann jede beliebige Beschichtungszusammensetzung zur Bildung eines klaren Beschichtungsfilms verwendet werden. Beispielsweise kann eine Beschichtungszusammensetzung verwendet werden, die wenig oder kein in der farbigen Grundierungszusammensetzung verwendetes Pigment enthält. Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird als klare Beschichtungszusammensetzung zur Bildung einer klaren Deckschicht verwendet. Außerdem kann die klare Beschichtungszusammensetzung der Erfindung auch als erste klare Beschichtungszusammensetzung verwendet werden, so daß die Klarschicht und die klare Deckschicht aus der klaren Beschichtungszusammensetzung der Erfindung gebildet werden.

**[0095]** Bei Verfahren (b) wird die farbige Grundierungszusammensetzung wie bei Verfahren (a) aufgebracht und entweder durch Erwärmen gehärtet, oder sie wird nicht gehärtet und das Substrat wird bei Raumtemperatur ein paar Minuten stehen gelassen oder vorgewärmt. Der farbige Grundierungsfilm wird dann mit einem der oben genannten Beschichtungsverfahren mit der ersten klaren Beschichtungszusammensetzung in einer Filmdicke von etwa 10 bis etwa 50 µm (nach Härtung) beschichtet. Die Beschichtungszusammensetzung wird entweder durch Erwärmen für etwa 10 bis etwa 40 Minuten bei etwa 100°C bis etwa 180°C und vorzugsweise bei etwa 120°C bis etwa 160°C gehärtet, oder sie wird nicht gehärtet und das Substrat wird bei Raumtemperatur ein paar Minuten stehengelassen oder vorgewärmt.

**[0096]** Das Substrat wird dann mit einem der oben genannten Beschichtungsverfahren weiter mit der Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung als einer zweiten klaren Beschichtungszusammen-

setzung in einer Beschichtungsfilmstärke von etwa 10 bis etwa 50 µm (nach Härtung) beschichtet. Das beschichtete Substrat wird dann zuerst erwärmt und anschließend mit Licht bestrahlt, oder es wird zuerst mit Licht bestrahlt und dann erwärmt. Auf diese Weise kann ein gehärteter mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet werden. Die Bedingungen für das Erwärmen und die Bestrahlung sind die gleichen wie in Verfahren (a).

**[0097]** Das Verfahren des Aufbringens einer ersten klaren Beschichtungszusammensetzung ohne Warmhärten der Grundierungszusammensetzung, des Aufbringens einer zweiten klaren Beschichtungszusammensetzung ohne Warmhärten der ersten klaren Beschichtungszusammensetzung und des anschließenden gleichzeitigen Härtens der drei Schichten kann nachfolgend als Dreischichtsystem mit einmaliger Härtung (three-coat one-bake system; 3C1B) bezeichnet werden. Das Verfahren des Aufbringens einer ersten klaren Beschichtungszusammensetzung ohne Warmhärten der Grundierungszusammensetzung, des gleichzeitigen Härtens dieser Schichten und des anschließenden Aufbringens und Härtens einer zweiten klaren Beschichtungszusammensetzung kann als Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung (three-coat two-bake system; 3C2B) bezeichnet werden. Ferner kann das Verfahren des Warmhärtens einer Grundierungszusammensetzung, des Aufbringens und Härtens einer ersten klaren Beschichtungszusammensetzung und des anschließenden Aufbringens und Härtens einer zweiten klaren Beschichtungszusammensetzung als Dreischichtsystem mit dreimaliger Härtung (three-coat three-bake system; 3C3B) bezeichnet werden.

**[0098]** Die oben beschriebene farbige Grundierungszusammensetzung für Verfahren (a) kann als erste farbige Grundierungszusammensetzung für Verfahren (c) verwendet werden. Die zweite farbige Grundierungszusammensetzung wird auf die Schicht der ersten farbigen Grundierungszusammensetzung aufgebracht; daher ist die zweite farbige Grundierungszusammensetzung üblicherweise eine klare farbige Zusammensetzung, die eine schwache Deckkraft hat, so daß der Farbton der ersten farbigen Beschichtungsoberfläche durch den zweiten farbigen Grundierungsfilm sichtbar ist.

**[0099]** Folglich wird die zweite farbige Grundierungszusammensetzung vorzugsweise hergestellt, indem man unter Berücksichtigung der ersten farbigen Grundierungszusammensetzung einen zweckmäßigen Pigmenttyp auswählt und dessen Menge so einstellt, daß die Deckkraft der zweiten farbigen Grundierungszusammensetzung schwächer ist als die der ersten farbigen Grundierungszusammensetzung. Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird als klare Beschichtungszusammensetzung für die klare Deckschicht verwendet.

**[0100]** Bei Verfahren (c) wird die erste farbige Grundierungszusammensetzung wie bei Verfahren (a) aufgebracht und entweder durch Erwärmen gehärtet, oder sie wird nicht gehärtet und das Substrat wird bei Raumtemperatur ein paar Minuten stehen gelassen oder vorgewärmt. Der erste farbige Grundierungsfilm wird dann mit einem der oben genannten Beschichtungsverfahren mit der zweiten farbigen Grundierungszusammensetzung in einer Filmstärke von etwa 10 bis etwa 50 µm (nach Härtung) beschichtet. Die Beschichtungszusammensetzung wird entweder durch Erwärmen für etwa 10 bis etwa 40 Minuten bei etwa 100°C bis etwa 180°C und vorzugsweise bei etwa 120°C bis etwa 160°C gehärtet, oder sie wird nicht gehärtet und das Substrat wird bei Raumtemperatur ein paar Minuten stehengelassen oder vorgewärmt.

**[0101]** Das Substrat wird dann mit einem der oben genannten Beschichtungsverfahren weiter mit der Beschichtungszusammensetzung der Erfindung als klarer Deckschichtzusammensetzung in einer Filmstärke von etwa 10 bis etwa 50 µm (nach Härtung) beschichtet. Das beschichtete Substrat wird dann erwärmt und anschließend mit Licht bestrahlt, oder es wird zuerst mit Licht bestrahlt und dann erwärmt. Auf diese Weise kann ein gehärteter mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet werden. Die Bedingungen für das Erwärmen und die Bestrahlung sind die gleichen wie in Verfahren (a).

**[0102]** Das Verfahren des Aufbringens einer zweiten Grundierungszusammensetzung ohne Warmhärten der ersten Grundierungszusammensetzung, des Aufbringens einer klaren Beschichtungszusammensetzung ohne Warmhärten der zweiten Grundierungszusammensetzung und des anschließenden gleichzeitigen Härtens der drei Schichten kann nachfolgend als Dreischichtsystem mit einmaliger Härtung (three-coat one-bake system; 3C1B) bezeichnet werden. Das Verfahren des Warmhärtens einer ersten Grundierungszusammensetzung, des Aufbringens einer zweiten Grundierungszusammensetzung, des Aufbringens einer klaren Beschichtungszusammensetzung ohne Warmhärten der zweiten Grundierungszusammensetzung und des anschließenden gleichzeitigen Härtens dieser Schichten kann als Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung (three-coat two-bake system; 3C2B) bezeichnet werden. Ferner kann das Verfahren des Warmhärtens einer ersten Grundierungszusammensetzung, des Aufbringens und Härtens einer zweiten Grundierungszusammensetzung und des anschließenden Aufbringens und Härtens einer klaren Beschichtungszusammensetzung als Dreischichtsystem mit dreimaliger Härtung (three-coat three-bake system; 3C3B) bezeichnet werden.

**[0103]** Bei Verfahren (d) wird das Substrat mit dem gleichen Beschichtungsverfahren wie in Verfahren (a) mit der Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung in einer Filmdicke von etwa 10 bis etwa 50 µm (nach Härtung) beschichtet. Das beschichtete Substrat wird entweder erwärmt und anschließend mit Licht bestrahlt, oder es wird mit Licht bestrahlt und dann erwärmt. Auf diese Weise kann ein gehärteter einschichtiger Beschichtungsfilm gebildet werden. Die Bedingungen für das Erwärmen und die Bestrahlung sind die gleichen wie bei Verfahren (a). Dieses Verfahren kann nachfolgend als Einschichtsystem mit einmaliger Härtung (one-coat one-bake system; 1C1B) bezeichnet werden.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0104]** [Fig. 1](#) ist ein Diagramm, das die Vickers-Härte des in Beispiel 5 erhaltenen Beschichtungsfilms zeigt, gemessen mit einem Mikrohärte-Testgerät ("Fischerscope H-100", Produkt der Fischer Instruments K. K.). Der mit eckiger Klammer versehene Bereich 1 in [Fig. 1](#) gibt die Relaxation des Eindrucks an.

#### BESTE AUSFÜHRUNGSFORM DER ERFINDUNG

**[0105]** Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend unter Bezug auf Beispiele und Vergleichsbeispiele ausführlicher beschrieben. Die vorliegende Erfindung wird durch diese Beispiele jedoch nicht eingeschränkt. Anteile und Prozentangaben in den Beispielen sind auf Basis des Gewichts angegeben.

#### Herstellung von Verbindung (A)

##### Herstellungsbeispiel 1

##### Herstellung eines Harzes mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen

**[0106]** 888 Teile Isophorondiisocyanat, 464 Teile 2-Hydroxyethylacrylat und 0,7 Teile Hydrochinonmonomethylether wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben, das mit einem Thermometer, einem Thermostat, einem Rührer, einem Rückfluskkühler und einem Luftgebläse ausgestattet war. Während Luft in das Reaktionsgefäß geblasen wurde, wurde die Mischung auf 80°C erwärmt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nachdem festgestellt worden war, daß im wesentlichen das gesamte 2-Hydroxyethylacrylat umgesetzt worden war, wurde ein Addukt aus Isophorondiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylat erhalten. Anschließend wurden 136 Teile Pentaerythritol, 372 Teile Butylacetat und 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat zu dem Addukt gegeben, und die Mischung wurde weiterhin bei 80°C gehalten. Nachdem festgestellt worden war, daß im wesentlichen das gesamte Isophorondiisocyanat umgesetzt worden war, wurde die Mischung abgekühlt, was eine Lösung eines Harzes (Harz Nr. 1) mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen ergab, die einen Harzfeststoffgehalt von 80% besaß. Das Harz hatte ein Molekulargewicht-Zahlenmittel von ungefähr 1.500 und etwa vier radikalisch polymerisierbare ungesättigte Gruppen pro Molekül.

##### Herstellungsbeispiel 2

##### Herstellung eines Harzes mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und Hydroxylgruppen

**[0107]** 480 Teile Butylacetat wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben, das mit einem Thermometer, einem Thermostat, einem Rührer, einem Rückfluskkühler und einem Tropftrichter ausgestattet war, und unter Einspeisung von Stickstoffgas in das Reaktionsgefäß auf 130°C erwärmt. Unter Beibehaltung dieser Temperatur wurde eine gemischte Lösung der folgenden Monomere und des folgenden Polymerisationsinitiators 3 Stunden mit dem Tropftrichter zugetropft.

Styrol	200 Teile
Methylmethacrylat	250 Teile
Cyclohexylmethacrylat	200 Teile
2-Hydroxyethylmethacrylat	350 Teile
2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)	50 Teile

**[0108]** Nach Beendigung des Zutropfens ließ man die Mischung 1 Stunde bei 130°C altern, was eine hydroxylhaltige Copolymerlösung mit einem Harzfeststoffgehalt von 70% ergab. Das erhaltene Harz wurde mittels Gelpermeationschromatographie analysiert, mit dem Ergebnis, daß es ein Molekulargewicht-Zahlenmittel von etwa 8.000 aufwies. Das Harz besaß eine Hydroxylzahl von 138 mg KOH/g.

**[0109]** Zu diesem Harz wurden 338 Teile des in Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen Addukts aus Isophorondiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylat, 0,4 Teile Hydrochinonmonomethylether, 145 Teile Butylacetat und 0,2 Teile Dibutylzinn-dilaurat gegeben. Während des Einblasens von Luft in das Reaktionsgefäß wurde die Mischung auf 80°C erwärmt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nachdem festgestellt worden war, daß im wesentlichen alle Isocyanatgruppen umgesetzt worden waren, wurde die Mischung abgekühlt, was eine Lösung eines Harzes (Harz Nr. 2) mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und Hydroxylgruppen ergab, die einen Harzfeststoffgehalt von 70 besaß. Das Harz besaß ein Molekulargewicht-Zahlenmittel von etwa 10.500, einen Gehalt an radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen von 0,72 mol/kg und eine Hydroxylzahl von 68 mg KOH/g.

#### Herstellung von hydroxylhaltigem Polyesterharz (B)

##### Herstellungsbeispiel 3

**[0110]** Monomermischung 1 (Anmerkung 1) wurde in einen mit einem Heizer, einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler versehenen Vierhalskolben gegeben und auf 160°C erwärmt. Der Inhalt des Kolbens wurde über drei Stunden von 160°C auf 230°C erwärmt und 1 Stunde bei 230°C gehalten. Das gebildete Kondensationswasser wurde mit einer Rektifikationskolonne abdestilliert und zu dem Kolbeninhalt wurden fünf Teile Xylol gegeben. Xylol und Kondensationswasser wurden unter Rückfluß erhitzt, wobei das Wasser mit einem Wasserabscheider entfernt wurde.

**[0111]** Zwei Stunden nach der Zugabe von Xylol wurde mit der Messung der Säurezahl begonnen. Sobald die Säurezahl 2 mg KOH/g erreichte, wurde die Mischung auf 140°C abgekühlt. Dann wurde Phthalsäureanhydrid zu der Mischung gegeben, die zwei Stunden bei 140°C gehalten wurde, damit eine Additionsreaktion erfolgen konnte. Danach wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, um die Reaktion zu stoppen. Es wurde Mischlösungsmittel A (Anmerkung 2) zugegeben, was Polyesterharz Nr. 1 mit einem Feststoffgehalt von 70% ergab. Polyesterharz Nr. 1 hatte eine massegemittelte Molekülmasse von 28.000 und eine Hydroxylzahl von 157 mg KOH/g.

(Anmerkung 1) Monomermischung 1: eine Mischung aus 1,4-Cyclohexandimethanol (74 Teile), Trimethylolpropan (65 Teile), 1,4-Cyclohexancarbonsäure (66 Teile), Adipinsäure (74 Teile) und Dibutylzinn-dilaurat (0,5 Teile).

(Anmerkung 2) Mischlösungsmittel A: eine Mischung aus Xylol/"Swasol 1000" (Produkt der Cosmo Oil Co., Ltd., hochsiedendes Petroleumlösungsmittel) = 50/50 (Gewichtsverhältnis).

##### Herstellungsbeispiele 4 und 5

**[0112]** Das Verfahren von Herstellungsbeispiel 3 wurde wiederholt, außer daß die in Tabelle 1 angegebenen Monomerkomponenten eingesetzt wurden. Es wurden Polyesterharz Nr. 2 und Polyesterharz Nr. 3 erhalten, jeweils mit einem Feststoffgehalt von 70%. Polyesterharz Nr. 2 besaß eine massegemittelte Molekülmasse von 32.000 und eine Hydroxylzahl von 150 mg KOH/g. Polyesterharz Nr. 3 besaß eine massegemittelte Molekülmasse von 30.000 und eine Hydroxylzahl von 172 mg KOH/g.

**[0113]** Tabelle 1 zeigt die Monomerkomponenten der Polyesterharze Nr. 1 bis Nr. 3 und den Anteil von alicyclischer mehrbasiger Säure und/oder alicyclischem mehrwertigem Alkohol an den Monomeren insgesamt.

Tabelle 1

Polyesterharz Nr.	1	2	3
1,4-Cyclohexandimethanol	74	74	
Trimethylolpropan	65	65	65
Neopentylglycol			53
1,4-Cyclohexandicarbonsäure	66	153	
Phtahlsäureanhydrid			56
Adipinsäure	74		74
Dibutylzinndilaurat	0,5	0,5	0,5
Anteil von alicyclischer mehrbasiger Säure und alicyclischem mehrwertigem Alkohol an Monomeren insgesamt (%)	50,2	77,7	0
Anteil von alicyclischem mehrwertigem Alkohol an mehrwertigem Alkohol (%)	53,2	53,2	0
Anteil von alicyclischer mehrbasiger Säure an mehrbasiger Säure (%)	47,1	100	0

## Herstellung von hydroxylhaltigem Acrylharz

## Herstellungsbeispiel 6

## Herstellung eines hydroxylhaltigen Harzes

**[0114]** 480 Teile Butylacetat wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben, das mit einem Thermometer, einem Thermostat, einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter ausgestattet war, und unter Einspeisung von Stickstoffgas in das Reaktionsgefäß auf 130°C erwärmt. Unter Beibehaltung dieser Temperatur wurde eine gemischte Lösung der folgenden Monomere und des folgenden Polymerisationsinitiators 3 Stunden mit dem Tropftrichter zugetropft.

Styrol	200 Teile
Methylmethacrylat	290 Teile
Cyclohexylmethacrylat	250 Teile
2-Hydroxyethylmethacrylat	260 Teile
2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)	50 Teile

**[0115]** Nach Beendigung des Zutropfens ließ man die Mischung 1 Stunde bei 130°C altern, was eine Lösung eines hydroxylhaltigen Acrylharzes mit einem Harzfeststoffgehalt von 70% ergab. Das erhaltene Harz wurde mittels Gelpermeationschromatographie analysiert, mit dem Ergebnis, daß es ein Molekulargewicht-Zahlenmittel von etwa 8.000 besaß. Das Harz besaß eine Hydroxylzahl von 107 mg KOH/g.

## Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung

## Beispiel 1

**[0116]** 35 Teile des in Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen Harzes Nr. 1, 100 Teile des in Herstellungsbeispiel 3 erhaltenen Polyesterharzes Nr. 1 und 28 Teile "Sumidur N-3300" (Anmerkung 3) wurden unter Rühren gemischt. Nach Zugabe von 3 Teilen "IRGACURE 184" (Anmerkung 6) und Auflösen in der Mischung wurden weiterhin 1 Teil "TINUVIN 400" (Anmerkung 8) und 1 Teil "SANOL LS-292" (Anmerkung 9) zugegeben und in der Mischung gelöst. Die resultierende Mischung wurde mit Xylol verdünnt, um ihre Viskosität auf 25 Sekunden bei 20°C einzustellen (Viskosimeter: Ford cup Nr. 4), was die klare Beschichtungszusammensetzung Nr. 1 der vorliegenden Erfindung mit einem Feststoffgehalt von 50% ergab.

## Beispiele 2 bis 4 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4

**[0117]** Das Verfahren von Herstellungsbeispiel 7 wurde wiederholt, außer daß die in Tabelle 2 gezeigten Kom-

ponenten eingesetzt wurden. In den Beispielen 2 bis 4 wurden die klaren Beschichtungszusammensetzungen Nr. 2 bis Nr. 4 der vorliegenden Erfindung erhalten und in den Vergleichsbeispielen 1 bis 4 wurden die klaren Beschichtungszusammensetzungen Nr. 5 bis Nr. 8 zum Vergleich erhalten.

**[0118]** Tabelle 2 zeigt die Anteile der Komponenten der Beschichtungszusammensetzungen Nr. 1 bis Nr. 8 auf Basis der Feststoffe und den Feststoffgehalt der Zusammensetzungen.

Tabelle 2

Beschichtungszusammensetzung	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
Harz Nr. 1 aus Herstellungsbsp. 1	35			35	35			
Harz Nr. 2 aus Herstellungsbsp. 2		35						
Pentaerythritoltetraacrylat						35		
Dipentaerythritolhexaacrylat			32					100
Polyesterharz Nr. 1	100	100		100				
Polyesterharz Nr. 2			100					
Polyesterharz Nr. 3					100			
Acrylharz aus Herstellungsbsp. 6						100	100	
Sumidur N-3300 (Anmerkung 3)	28	28	30	20	28	36		
Cymel 325 (Anmerkung 4)				8				
Cymel 235 (Anmerkung 5)							36	
IRGACURE 184 (Anmerkung 6)	3	3	2	2	3	2,5		3
IRGACURE 819 (Anmerkung 7)			0,5	0,5				0,5
TINUVIN 400 (Anmerkung 8)	1	1	1,5	0,7	1	1	1,3	1
SANOL LS-292 (Anmerkung 9)	1	1	1,5	1,5	1	1,5	1,3	1
Feststoffgehalt (%)	50	45	52	51	52	52	50	85

**[0119]** In Tabelle 2 geben (Anmerkung 3) bis (Anmerkung 9) folgendes an:

(Anmerkung 3) Sumidur N-3300: Handelsname, Produkt der Sumika Bayer Urethane Co., Ltd., Isocyanurat-modifiziertes Hexamethylendiisocyanat, Feststoffe: 100%

(Anmerkung 4) Cymel 325: Handelsname, Produkt der Mitsui Cytec Ltd., methyliertes/Iminomelaminharz

(Anmerkung 5) Cymel 235: Handelsname, Produkt der Mitsui Cytec Ltd., methyliertes/butyliertes Melaminharz

(Anmerkung 6) IRGACURE 184: Handelsname, Produkt der Ciba Specialty Chemicals K. K., Photopolymerisationsinitiator

(Anmerkung 7) IRGACURE 819: Handelsname, Produkt der Ciba Specialty Chemicals K. K., Photopolymerisationsinitiator

(Anmerkung 8) TINUVIN 400: Handelsname, Produkt der Ciba Specialty Chemicals K. K., Triazin-Ultravioletabsorber

(Anmerkung 9) SANOL LS-292: Handelsname, Sankyo Co., Ltd., Lichtstabilisator, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat



## Herstellungsbeispiel 7

## Herstellung eines Testblechs

**[0120]** Ein mit Zinkphosphat behandeltes galvanisiertes Stahlblech (Länge: 25 cm, Breite: 25 cm, Dicke: 0,8 mm) wurde mit einer kationischen Beschichtungs-Zusammensetzung zur elektrochemischen Abscheidung (Handelsname: "Elecron GT-10LF", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd.) durch elektrochemische Abscheidung in einer Filmdicke von etwa 20 µm (nach Härtung) beschichtet. Das beschichtete Blech wurde 20 Minuten bei 170°C erwärmt, um den Beschichtungsfilm zu härten. Das Blech wurde weiter durch Air-Spritzen mit einer Beschichtungs-Zusammensetzung für eine Zwischenschicht für Kraftfahrzeuge (Handelsname: "Amilac TP-65-2", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd.) in einer Filmdicke von etwa 35 µm (nach Härtung) beschichtet. Das beschichtete Blech wurde 30 Minuten bei 140°C erwärmt, um den Beschichtungsfilm zu härten und so ein Testblech zu liefern.

## Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms

## Beispiel 5

**[0121]** Das in Herstellungsbeispiel 7 erhaltene Testblech wurde mit einer wassergetragenen farbigen Beschichtungs-Zusammensetzung für eine Grundsicht (Handelsname: "WBC-710T (schwarz)", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Acrylharz/Melaminharz-Beschichtungs-Zusammensetzung) in einer Filmdicke von etwa 15 µm (nach Härtung) beschichtet und 10 Minuten bei 80°C getrocknet, um das Wasser im Beschichtungsfilm zu verdampfen. Die resultierende ungehärtete Beschichtungs-Oberfläche wurde mit einer klaren Beschichtungs-Zusammensetzung (Handelsname: "Magicon TC-69", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Acrylharz/Melaminharz-Beschichtungs-Zusammensetzung) in einer Filmdicke von etwa 35 µm (nach Härtung) beschichtet. Das beschichtete Blech wurde 30 Minuten bei 140°C erwärmt, um den Grundierungsfilm und den klaren Beschichtungsfilm gleichzeitig zu härten.

**[0122]** Der gehärtete klare Beschichtungsfilm wurde durch Air-Spritzen mit der in Beispiel 1 erhaltenen Beschichtungs-Zusammensetzung Nr. 1 in einer Filmdicke von etwa 40 µm (nach Härtung) beschichtet. Der resultierende Beschichtungsfilm wurde in einem Vorwärmsschritt 3 Minuten bei 90°C getrocknet, um das Lösungsmittel zu verdampfen. Anschließend wurde der Beschichtungsfilm zur Photohärtung mit einer 120 W/cm Metallhalogenidlampe als Lichtquelle mit Ultraviolettlicht (Wellenlänge: etwa 365 nm) etwa 10 Sekunden mit einer Intensität von 1.000 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt und danach zur Härtung des Beschichtungsfilms 5 Minuten bei 140°C erwärmt.

**[0123]** Auf diese Weise wurde durch das Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet.

## Beispiel 6

**[0124]** Ähnlich wie in Beispiel 5 wurde durch das Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet, außer daß der Beschichtungsfilm nach der Photohärtung 30 Minuten bei 140°C erwärmt wurde.

## Beispiel 7

**[0125]** Ähnlich wie in Beispiel 5 wurde durch das Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet, außer daß anstelle der Beschichtungs-Zusammensetzung Nr. 1 die in Beispiel 2 erhaltene Beschichtungs-Zusammensetzung Nr. 2 verwendet wurde.

## Beispiel 8

**[0126]** Ähnlich wie in Beispiel 5 wurde durch das Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet, außer daß anstelle der Beschichtungs-Zusammensetzung Nr. 1 die in Beispiel 3 erhaltene Beschichtungs-Zusammensetzung Nr. 3 verwendet wurde.

## Beispiel 9

**[0127]** Ähnlich wie in Beispiel 5 wurde durch das Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung ein mehrschichtiger

tiger Beschichtungsfilm gebildet, außer daß anstelle der Beschichtungszusammensetzung Nr. 1 die in Beispiel 4 erhaltene Beschichtungszusammensetzung Nr. 4 verwendet wurde und daß der Beschichtungsfilm nach der Photohärtung 10 Minuten bei 140°C erwärmt wurde.

#### Beispiel 10

**[0128]** Ähnlich wie in Beispiel 6 wurde durch das Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet, außer daß anstelle der Beschichtungszusammensetzung Nr. 1 die in Beispiel 4 erhaltene Beschichtungszusammensetzung Nr. 4 verwendet wurde.

#### Beispiel 11

**[0129]** Das in Herstellungsbeispiel 7 erhaltene Testblech wurde mit einer wassergetragenen farbigen Beschichtungszusammensetzung für eine Grundsicht (Handelsname: "WBC-710T (schwarz)", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Acrylharz/Melaminharz-Beschichtungszusammensetzung) in einer Filmdicke von etwa 15 µm (nach Härtung) beschichtet und 10 Minuten bei 80°C getrocknet, um das Wasser im Beschichtungsfilm zu verdampfen. Die resultierende ungehärtete Beschichtungsfläche wurde mit einer klaren Beschichtungszusammensetzung (Handelsname: "Magicron TC-69", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Acrylharz/Melaminharz-Beschichtungszusammensetzung) in einer Filmdicke von etwa 35 µm (nach Härtung) beschichtet.

**[0130]** Der ungehärtete klare Beschichtungsfilm wurde durch Air-Spritzen mit der in Beispiel 1 erhaltenen Beschichtungszusammensetzung Nr. 1 in einer Filmdicke von etwa 40 µm (nach Härtung) beschichtet. Der resultierende Beschichtungsfilm wurde 30 Minuten bei 140°C erwärmt. Anschließend wurde der Beschichtungsfilm zur Photohärtung mit einer 120 W/cm Metallhalogenidlampe als Lichtquelle etwa 10 Sekunden mit Ultraviolettlicht (Wellenlänge: etwa 365 nm) mit einer Intensität von 1.000 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt, um die drei Schichten des Beschichtungsfilm gleichzeitig zu härten.

**[0131]** Auf diese Weise wurde durch das Dreischichtsystem mit einmaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet.

#### Beispiel 12

**[0132]** Das in Herstellungsbeispiel 7 erhaltene Testblech wurde mit einer wassergetragenen farbigen Beschichtungszusammensetzung für eine Grundsicht (Handelsname: "WBC-710T (schwarz)", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Acrylharz/Melaminharz-Beschichtungszusammensetzung) in einer Filmdicke von etwa 15 µm (nach Härtung) beschichtet und 10 Minuten bei 80°C getrocknet, um das Wasser im Beschichtungsfilm zu verdampfen. Die resultierende ungehärtete Beschichtungsfläche wurde mit einer klaren Beschichtungszusammensetzung (Handelsname: "Magicron TC-69", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Acrylharz/Melaminharz-Beschichtungszusammensetzung) in einer Filmdicke von etwa 35 µm (nach Härtung) beschichtet.

**[0133]** Die ungehärtete Beschichtungsfläche wurde durch Air-Spritzen mit der in Beispiel 1 erhaltenen Beschichtungszusammensetzung Nr. 1 in einer Filmdicke von etwa 40 µm (nach Härtung) beschichtet. Der resultierende Beschichtungsfilm wurde in einem Vorwärmeschritt 3 Minuten bei 90°C getrocknet, um das Lösungsmittel zu verdampfen. Anschließend wurde der Beschichtungsfilm zur Photohärtung mit einer 120 W/cm Metallhalogenidlampe als Lichtquelle etwa 10 Sekunden mit Ultraviolettlicht (Wellenlänge: etwa 365 nm) mit einer Intensität von 1.000 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt und danach 30 Minuten bei 140°C erwärmt, um die zwei Schichten des Beschichtungsfilms gleichzeitig zu härten.

**[0134]** Auf diese Weise wurde durch das Zweischichtsystem mit einmaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet.

**[0135]** Tabelle 3 zeigt die klaren Deckschichtzusammensetzungen, die Schritte zur Bildung der Beschichtungsfilme und die Bedingungen für die Filmhärtung in den Beispielen 5 bis 12.

Tabelle 3

Beispiel	5	6	7	8	9	10	11	12
	Nr. 1	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 4	Nr. 1	Nr. 1
Beschichtungszusammensetzung	3C2B	3C2B	3C2B	3C2B	3C2B	3C2B	3C1B	2C1B
Schritt der Bildung des Beschichtungsfilms								
Bestrahlung	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000
Intensität (mJ/cm <sup>2</sup> )								
Zeit (sec)	10	10	10	10	10	10		10
Erwärmen	140	140	140	140	140	140	140	140
Temperatur (°C)								
Zeit (min)	5	30	5	5	10	30	30	30
Bestrahlung							1.000	
Intensität (mJ/cm <sup>2</sup> )								
Zeit (sec)							10	

## Vergleichsbeispiel 5

**[0136]** Ähnlich wie in Beispiel 5 wurde durch das Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet, außer daß anstelle der Beschichtungszusammensetzung Nr. 1 die in Vergleichsbeispiel 1 erhaltene Beschichtungszusammensetzung Nr. 5 verwendet wurde.

## Vergleichsbeispiel 6

**[0137]** Ähnlich wie in Beispiel 5 wurde durch das Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet, außer daß anstelle der Beschichtungszusammensetzung Nr. 1 die in Vergleichsbeispiel 2 erhaltene Beschichtungszusammensetzung Nr. 6 verwendet wurde.

## Vergleichsbeispiel 7

**[0138]** Das in Herstellungsbeispiel 7 erhaltene Testblech wurde mit einer wassergetragenen farbigen Beschichtungszusammensetzung für eine Grundschicht (Handelsname: "WBC-710T (schwarz)", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Acrylharz/Melaminharz-Beschichtungszusammensetzung) in einer Filmdicke von etwa 15 µm (nach Härtung) beschichtet und 10 Minuten bei 80°C getrocknet, um das Wasser im Beschichtungsfilm zu verdampfen. Die resultierende ungehärtete Beschichtungs Oberfläche wurde mit einer klaren Beschichtungszusammensetzung (Handelsname: "Magicon TC-69", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Beschichtungszusammensetzung aus Acrylharz/Melaminharz) auf eine Filmdicke von etwa 35 µm (nach Härtung) beschichtet. Das beschichtete Blech wurde 30 Minuten bei 140°C erwärmt, um den Grundierungsfilm und den klaren Beschichtungsfilm gleichzeitig zu härten.

**[0139]** Der gehärtete klare Beschichtungsfilm wurde durch Air-Spritzen mit der in Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen Beschichtungszusammensetzung Nr. 7 in einer Filmdicke von etwa 40 µm (nach Härtung) beschichtet. Der resultierende Beschichtungsfilm wurde nur durch 5 Minuten Erwärmen bei 140°C ohne UV-Bestrahlung gehärtet. Auf diese Weise wurde durch das Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet.

## Vergleichsbeispiel 8

**[0140]** Das in Herstellungsbeispiel 7 erhaltene Testblech wurde mit einer wassergetragenen farbigen Beschichtungszusammensetzung für eine Grundschicht (Handelsname: "WBC-710T (schwarz)", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Acrylharz/Melaminharz-Beschichtungszusammensetzung) in einer Filmdicke von etwa 15 µm (nach Härtung) beschichtet und 10 Minuten bei 80°C getrocknet, um das Wasser im Beschichtungsfilm zu verdampfen. Die resultierende ungehärtete Beschichtungs Oberfläche wurde mit einer klaren Beschichtungszusammensetzung (Handelsname: "Magicon TC-69", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Beschichtungszusammensetzung aus Acrylharz/Melaminharz) auf eine Filmdicke von etwa 35 µm (nach Härtung) beschichtet. Das beschichtete Blech wurde 30 Minuten bei 140°C erwärmt, um den Grundierungsfilm und den klaren Beschichtungsfilm gleichzeitig zu härten.

**[0141]** Der gehärtete klare Beschichtungsfilm wurde durch Air-Spritzen mit der in Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen Beschichtungszusammensetzung Nr. 7 in einer Filmdicke von etwa 40 µm (nach Härtung) beschichtet. Der resultierende Beschichtungsfilm wurde nur durch 30 Minuten Erwärmen bei 140°C ohne UV-Bestrahlung gehärtet. Auf diese Weise wurde durch das Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet.

## Vergleichsbeispiel 9

**[0142]** Das in Herstellungsbeispiel 7 erhaltene Testblech wurde mit einer wassergetragenen farbigen Beschichtungszusammensetzung für eine Grundschicht (Handelsname: "WBC-710T (schwarz)", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Acrylharz/Melaminharz-Beschichtungszusammensetzung) in einer Filmdicke von etwa 15 µm (nach Härtung) beschichtet und 10 Minuten bei 80°C getrocknet, um das Wasser im Beschichtungsfilm zu verdampfen. Die resultierende ungehärtete Beschichtungs Oberfläche wurde mit einer klaren Beschichtungszusammensetzung (Handelsname: "Magicon TC-69", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Beschichtungszusammensetzung aus Acrylharz/Melaminharz) auf eine Filmdicke von etwa 35 µm (nach Härtung) beschichtet. Das beschichtete Blech wurde 30 Minuten bei 140°C erwärmt, um den Grundierungsfilm und den klaren Beschichtungsfilm gleichzeitig zu härten.

**[0143]** Der gehärtete klare Beschichtungsfilm wurde durch Air-Spritzen mit der in Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen Beschichtungszusammensetzung Nr. 8 in einer Filmdicke von etwa 40 µm (nach Härtung) beschichtet. Der resultierende Beschichtungsfilm wurde in einem Vorwärmenschritt 3 Minuten bei 90°C getrocknet, um das Lösungsmittel zu verdampfen. Anschließend wurde der Beschichtungsfilm zur Photohärtung mit einer 120 W/cm Metallhalogenidlampe als Lichtquelle etwa 10 Sekunden mit Ultraviolettlicht (Wellenlänge: etwa 365 nm) mit einer Intensität von 1.000 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Auf diese Weise wurde durch das Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet.

#### Vergleichsbeispiel 10

**[0144]** Das in Herstellungsbeispiel 7 erhaltene Testblech wurde mit einer wassergetragenen farbigen Beschichtungszusammensetzung für eine Grundsicht (Handelsname: "WBC-710T (schwarz)", Produkt der Kansai Paint Co., Ltd., wärmehärtbare Acrylharz/Melaminharz-Beschichtungszusammensetzung) in einer Filmdicke von etwa 15 µm (nach Härtung) beschichtet und 10 Minuten bei 80°C getrocknet, um das Wasser im Beschichtungsfilm zu verdampfen.

**[0145]** Die resultierende ungehärtete Beschichtungsfläche wurde durch Air-Spritzen mit der in Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Beschichtungszusammensetzung Nr. 5 in einer Filmdicke von etwa 40 µm (nach Härtung) beschichtet. Der resultierende Beschichtungsfilm wurde in einem Vorwärmenschritt 3 Minuten bei 90°C getrocknet, um das Lösungsmittel zu verdampfen.

**[0146]** Anschließend wurde der Beschichtungsfilm zur Photohärtung mit einer 120 W/cm Metallhalogenidlampe als Lichtquelle etwa 10 Sekunden mit Ultraviolettlicht (Wellenlänge: etwa 365 nm) mit einer Intensität von 1.000 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt und danach 30 Minuten bei 140°C erwärmt, um den Beschichtungsfilm im wesentlichen vollständig auszuhärten. Auf diese Weise wurde durch das Zweischichtsystem mit einmaliger Härtung ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet.

**[0147]** Tabelle 4 zeigt die klaren Deckschichtzusammensetzungen, die Schritte zur Bildung der Beschichtungsfilme und die Bedingungen für die Filmhärtung in den Vergleichsbeispielen 5 bis 10.

Tabelle 4

Vergleichsbeispiel		5	6	7	8	9	10
Beschichtungszusammensetzung		Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 5
Schritt der Bildung des Beschichtungsfilms		3C2B	3C2B	3C2B	3C2B	3C2B	2C2B
Bestrahlung	Intensität (mJ/cm <sup>2</sup> )	1.000	1.000			1.000	1.000
	Zeit (sec)	10	10			10	10
Erwärmen	Temperatur (°C)	140	140	140	140		140
	Zeit (min)	5	5	5	30		30

**[0148]** Die mit den Verfahren der Beispiele 5 bis 12 und der Vergleichsbeispiele 5 bis 10 zur Bildung von Beschichtungsfilmen erhaltenen mehrschichtigen Beschichtungsfilme wurden jeweils wie folgt auf ihre Filmeigenschaften getestet:

Härtungsgrad des Beschichtungsfilms: Die Oberfläche der Beschichtung wurde mit 50 reversierenden Streichbewegungen mit einer mit Xylol getränkten Gaze abgerieben und zur Auswertung des Härungsgrads des Beschichtungsfilms nach den folgenden Kriterien begutachtet:

A: Auf der Beschichtungsfläche erfolgt keine Veränderung. Der Beschichtungsfilm ist ausreichend gehärtet.

B: Die Beschichtungsfläche ist zerkratzt. Der Beschichtungsfilm ist nicht ausreichend gehärtet.

C: Die Beschichtungsfläche wird durch das Xylol aufgelöst. Die Härtung des Beschichtungsfilms ist keineswegs ausreichend.

**[0149]** Kratzfestigkeit: Schleifsand (Handelsname: "Daruma cleanser", Produkt der Yamasan-shouten Ltd.) wurde gemischt mit einem gleichen Gewicht Wasser auf das beschichtete Blech gegeben. Das beschichtete Blech wurde, während es an das Flannel-bedeckte Testerende eines Abriebtesters (Produkt der Suga Test Instruments Co., Ltd., Modell: FR-2S) gepreßt war mit 25 reversierenden Streichbewegungen unter einer Last

von 0,5 kg hin und her gerieben. Die Beschichtungsoberfläche wurde begutachtet, um die Kratzfestigkeit des Beschichtungsfilms nach den folgenden Kriterien auszuwerten:

- A: Es wurden keine Veränderungen im Glanz der Beschichtungsoberfläche beobachtet. Die Kratzfestigkeit des Beschichtungsfilms ist ausgezeichnet.
- B: Der Glanz der Beschichtungsoberfläche ist beeinträchtigt. Die Kratzfestigkeit des Beschichtungsfilms ist schlecht.
- C: Der Glanz der Beschichtungsoberfläche ist stark beeinträchtigt. Die Kratzfestigkeit des Beschichtungsfilms ist sehr schlecht.

**[0150]** Knoop-Härte: Nachdem das beschichtete Blech vier Stunden bei 20°C in einem Klimaraum stehen gelassen wurde, wurde eine Messung mit einem Tukon-Härtetester (TUKON Mikrohärtetester, Produkt der American Chain & Cable Company) durchgeführt.

**[0151]** Vickers-Härte: Mit einem Mikrohärte-Testgerät (Handelsname: "Fischerscope H-100", Produkt der Fischer Instruments K. K.) wurde mit einer Diamantpyramide als Eindringkörper 50 Sekunden lang eine von 0,4 mN auf 10 mN zunehmende Last auf die Oberfläche des Beschichtungsfilms aufgebracht. In den folgenden 50 Sekunden wurde die Last von 10 mN auf 0,4 mN gesenkt. Dann wurde die Last 100 Sekunden lang bei 0,4 mN gehalten, um den Relaxationswert für den Eindruck ( $\mu\text{m}$ ) zu bestimmen. Je größer der Relaxationswert ( $\mu\text{m}$ ) ist, desto höher ist die Elastizität des Beschichtungsfilms. [Fig. 1](#) ist ein Diagramm, das die Vickers-Härte des in Beispiel 5 erhaltenen mehrschichtigen Beschichtungsfilms zeigt. In [Fig. 1](#) zeigt der mit eckiger Klammer versehene Bereich 1 die Relaxation des Eindrucks, die während der Dauer von 100 Sekunden gemessen wurde.

**[0152]** Haftung: Nach 240 Stunden Eintauchen des beschichteten Blechs bei 40°C in warmes Wasser wurde der gehärtete Beschichtungsfilm mit einem Schneidgerät mit Gitterschnitten versehen, die bis auf das Substrat reichten, so daß ein Gitter mit 100 Quadraten (2 mm  $\times$  2 mm) gebildet wurde. Auf die Oberfläche des Gitterteils wurde Klebeband aufgebracht und mit Kraft abgerissen. Das Abblättern des klaren Deckbeschichtungsfilms wurde untersucht, wobei die Zahl der verbliebenen Gitterschnittquadrate gezählt wurden. Die Haftung wurde als Zahl der verbliebenen Gitterschnittquadrate pro 100 Gitterschnittquadrate bestimmt.

Tabelle 5 zeigt die Testergebnisse.

Tabelle 5

	Beispiel					Vergleichsbeispiel								
	5	6	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10
Härtungsgrad des Beschichtungsfilms	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A
Kratzfestigkeit	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B	A	A
Knoop-Härte	5	7	5,5	5,5	7	9	6	7	2	7	1	8	20	2
Vickers-Härte	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,7	0,6	0,3	0,2	0,1	0,3	0	0,3
Haftung	100	100	100	100	100	100	100	100	100	80	0	100	0	100

**[0153]** Die vorliegende Erfindung erreicht die folgenden bemerkenswerten Effekte.

**[0154]** Wegen ihrer Warmehärtungs- und Photohärtungseigenschaften kann die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung die Erwärmungszeit zum Härten eines Beschichtungsfilms verkürzen, wodurch die Zeit für die Bildung eines gehärteten Beschichtungsfilms und die Größe der Beschichtungsanlagen

etc. verringert werden. Die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung kann daher dazu beitragen, Platz und Energie zu sparen, und kann CO<sub>2</sub> und andere Faktoren für die Umweltverschmutzung reduzieren.

**[0155]** Der aus der Beschichtungszusammensetzung der Erfindung erhaltene Beschichtungsfilm hat ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich Kratzfestigkeit, Härte, Haftung etc. Es wird angenommen, daß diese ausgezeichneten Filmeigenschaften erreicht werden, weil die Beschichtungszusammensetzung ein spezielles hydroxylhaltiges Polyesterharz in Kombination mit einer speziellen radikalisch polymerisierbaren Verbindung, einem Vernetzungsmittel und einem Photopolymerisationsinitiator umfaßt; der resultierende gehärtete Beschichtungsfilm hat eine verbesserte Elastizität sowie eine ausreichende Härte und liefert daher ausgezeichnete Filmeigenschaften hinsichtlich Kratzfestigkeit etc.

**[0156]** Bei dem Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung so zur Bildung einer klaren Deckschicht verwendet, daß auf einem Substrat wie einer Kraftfahrzeugkarosserie durch ein Zweischichtsystem mit einmaliger Härtung, ein Zweischichtsystem mit zweimaliger Härtung, ein Dreischichtsystem mit einmaliger Härtung, ein Dreischichtsystem mit zweimaliger Härtung etc. in geeigneter Weise ein mehrschichtiger Beschichtungsfilm gebildet wird. Der erhaltene mehrschichtige Beschichtungsfilm besitzt ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich Kratzfestigkeit, Härte, Haftung etc. Im Fall einer Kraftfahrzeugkarosserie bietet die vorliegende Erfindung daher eine stark verbesserte Kratzfestigkeit beim Autowaschen, gegen Schrammen um Schlüssellocher etc.

### Patentansprüche

1. Wärmehärtbare und photohärtbare Beschichtungszusammensetzung, umfassend:
  - (A) wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Monomeren, Harzen mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen, und Harzen mit radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und wärmehärtbaren funktionellen Gruppen;
  - (B) ein hydroxylhaltiges Polyesterharz, hergestellt durch Veresterung einer mehrbasigen Säure (a) mit einem mehrwertigen Alkohol (b), die eine alicyclische mehrbasige Säure (a1) und einen alicyclischen mehrwertigen Alkohol (b1) in einem Anteil von 50% bis 100%, bezogen auf das Gesamtgewicht von mehrbasiger Säure (a) und mehrwertigem Alkohol (b), enthalten, wobei der mehrwertige Alkohol (b) 50% oder mehr alicyclischen mehrwertigen Alkohol (b1) umfaßt, bezogen auf das Gewicht des mehrwertigen Alkohols (b);
  - (C) ein Vernetzungsmittel; und
  - (D) einen Photopolymerisationsinitiator.
2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die mehrbasige Säure (a) 50% oder mehr alicyclische mehrbasige Säure (a1) umfaßt, bezogen auf das Gewicht der mehrbasigen Säure (a).
3. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyesterharz (B) eine Hydroxylzahl von 20 bis 800 mg/KOH hat.
4. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Vernetzungsmittel (C) eine Polyisocyanatverbindung ist.
5. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Vernetzungsmittel (C) eine Kombination aus einer Polyisocyanatverbindung und einem Melaminharz ist.
6. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend, pro 100 Gewichtsteile Polyesterharz (B), etwa 5 bis etwa 200 Gewichtsteile Verbindung (A), etwa 5 bis etwa 200 Gewichtsteile Vernetzungsmittel (C) und etwa 0,1 bis etwa 20 Gewichtsteile Photopolymerisationsinitiator (D).
7. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, welche ferner einen Lichtstabilisator (E) umfaßt.
8. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, welche ferner einen Ultraviolettabsorber (F) umfaßt.
9. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Beschichtungszusammensetzung eine Zusammensetzung auf Basis eines organischen Lösungsmittels ist und eine Feststoffgehalt von etwa 20 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-% aufweist.
10. Verwendung der Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 als klare Deckschichtzusammen-



setzung in einem Verfahren zur Bildung eines Beschichtungsfilms, umfassend die Bildung ein oder mehrerer farbiger Grundschichten und ein oder mehrerer Klarschichten auf einem zu beschichtenden Substrat unter Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms.

11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei auf dem Substrat eine farbige Grundschicht und eine klare Deckschicht unter Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms entsprechend einem Zweischichtsystem gebildet werden.

12. Verwendung nach Anspruch 10, wobei auf dem Substrat eine farbige Grundschicht, eine Klarschicht und eine klare Deckschicht unter Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms entsprechend einem Dreischichtsystem gebildet werden.

13. Verwendung nach Anspruch 10, wobei auf dem Substrat eine erste farbige Grundschicht, eine zweite farbige Grundschicht und eine klare Deckschicht unter Bildung eines mehrschichtigen Beschichtungsfilms entsprechend einem Dreischichtsystem gebildet werden.

14. Verwendung nach Anspruch 10, wobei die klare Deckschicht entweder durch Bestrahlen mit Licht nach Erwärmen oder durch Erwärmen nach Bestrahlen mit Licht gehärtet wird.

15. Verwendung nach Anspruch 14, wobei die klare Deckschicht etwa 5 bis etwa 30 Minuten bei etwa 100°C bis etwa 180°C erwärmt wird.

16. Verwendung nach Anspruch 14, wobei die klare Deckschicht mit Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von etwa 200 bis etwa 450 nm bei einer Intensität von etwa 100 bis etwa 5.000 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt wird.

17. Verwendung nach Anspruch 10, wobei das zu beschichtende Substrat eine Fahrzeugkarosserie ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig. 1

