

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27207 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 4/00, 4/06, C08F 222/10, 222/20, 290/06 (DE). SCHROF, Wolfgang [DE/DE]; In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10060 (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Oktober 2000 (12.10.2000) (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 49 383.9 13. Oktober 1999 (13.10.1999) DE (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MEIER, Antje [DE/DE]; Bergmannstrasse 20, 49134 Wallenhorst (DE). KRANIG, Wolfgang [DE/DE]; Erlengrund 276, 48308 Senden (DE). BECK, Erich [DE/DE]; Schillerstrasse 1, 68526 Ladenburg (DE). REICH, Wolfgang [DE/DE]; Rietburgstrasse 10a, 67133 Maxdorf (DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Pfannenstiel 68, 55270 Ober-Olm
- Veröffentlicht:
— *Mit internationalem Recherchenbericht.*
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF COATINGS BY UV-HARDENING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTUNGEN DURCH UV-HÄRTUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of adhesive-free, reduced-migration and reduced-yellowing coatings, in particular Foliendeckstrichen. Inventive coating materials containing less than 0.1 weight % of a photoinitiator and even in the absence of a photoinitiator can be hardened by exposure to UV-radiation, if the coating materials contain (meth)acrylate groups (A) and >CH-O-ether structure units (B) in certain minimum amounts, whereby (A) and (B) can also be accommodated in one molecule or in different molecules. The method exhibits many economic, technical and toxicological advantages due to said reduction of the amount of photoinitiators or the absence of photoinitiators.

(57) Zusammenfassung: In einem Verfahren zur Herstellung von klebfreien, migrations- und vergilbungsarmen Beschichtungen, insbesondere zur Herstellung von Foliendeckstrichen, lassen sich die Beschichtungsmassen mit weniger als 0,1 Gew.% eines Photoinitiators und sogar in Abwesenheit eines Photoinitiators mit UV-Strahlen härten, wenn die Beschichtungsmassen in gewissen Mindestmengen (Meth)acrylat-Gruppierungen (A) und >CH-O-Etherstruktureinheiten (B) enthalten, wobei (A) und (B) gemeinsam in einem Molekül oder in verschiedenen Molekülen enthalten sein können. Das Verfahren zeigt durch die Reduzierung der Photoinitiatormenge oder dem Weglassen des Photoinitiators vielfältige wirtschaftliche, anwendungstechnische sowie toxikologische Vorteile.



WO 01/27207 A1

Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen durch UV-Härtung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von klebfreien Beschichtungen durch UV-Härtung dünner photoinitiatorarmer oder photoinitiatorfreier Beschichtungsmassen, die Acrylat- und/oder Methacrylatester sowie eine Etherkomponente enthalten.

Es ist bekannt, Beschichtungen durch Strahlenthärtung von Beschichtungsmassen durchzuführen, die olefinisch ungesättigte Monomere und/oder Oligomere, ggf. Photoinitiatoren sowie ggf. andere übliche Zusätze enthalten. Als Strahlungsarten für die technische Herstellung von Überzügen durch Strahlungshärtung kommen vor allem Elektronenstrahlen und UV-Strahlen in Frage. Die Härtung von ungesättigten Beschichtungsmassen mit Elektronenstrahlen hat den Nachteil, daß die dafür erforderlichen Anlagen bzw. entsprechenden Lackierstrassen wegen des Bedarfs an hohen Stromspannungen, eines Vakuums, von Inertgas und der nötigen Abschirmungen gegen einen unkontrollierten Austritt von Elektronenstrahlen technisch aufwendig sind und einen grösseren Platzbedarf erfordern. Dazu kommt, daß insbesondere bei hellen Trägermaterialien die Härtung mit Hilfe von Elektronenstrahlen oft zu einer Vergilbung führt. Daher ist bei der Strahlenthärtung von ungesättigten Beschichtungsmassen deren Härtung mit UV-Strahlen meist bevorzugt. Während für die Härtung von Beschichtungsmassen mit Elektronenstrahlen die Gegenwart von Photoinitiatoren nicht erforderlich ist, werden für die Härtung der photoempfindlichen Mischungen mit UV-Strahlung diesen Mischungen Photoinitiatoren zugesetzt, die die UV-Strahlung absorbieren, Radikale oder Protonen bilden und eine Photopolymerisation oder Photovernetzung starten. Die Menge der zugesetzten Photoinitiatoren beträgt dabei über 1 Gew.% der härtbaren ungesättigten Verbindungen, in der Regel sogar über 3 Gew.%, wobei die genauere erforderliche Menge u.a. von der Art der Anwendung der UV-härtbaren Mischungen abhängt. Dabei erlaubt eine UV-Härtung unter einer Inertgasatmosphäre eine gewisse Reduktion der erforderlichen Photoinitiatormenge. Es ist bekannt, daß eine photohärtbare Beschichtungsmasse, die einen Photoinitiator enthält, oft instabiler ist als eine entsprechende Masse ohne Photoinitiator. Da Photoinitiatoren zu den teuren Bestandteilen einer UV-härtbaren Beschichtungsmasse zählen, sind UV-härtbare Beschichtungsmassen von Vorteil, die keine Photoinitiatoren oder nur geringe Mengen an ihnen enthalten. Auch führen Photoinitiatoren oder deren bei der Bestrahlung mit UV-Licht entstehenden Bruchstücke oft zu einer Vergilbung oder sogar Geruchsbelästigung der verwendeten Beschichtungsmassen. Schließlich kann in manchen Fällen ein Gehalt der Beschichtungsmassen an Photoinitiatoren oder deren bei der Härtung entstehenden Zerfallspro-

dukten zu einer toxischen Bedenklichkeit bei der Anwendung führen.

In der EP-A 618 237 wird eine Härtung ohne Photoinitiatoren über
5 photochemisch initiierende Donor-Acceptor-Komplex-bildende Mono-
mere beschrieben, die nach UV-Belichtung polymerisieren. Nachteil-
lig ist die Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Vinylverbind-
ungen, die leicht zu geruchsintensivem Acetaldehyd führen kann.
Auch sind Harzmischungen insbesondere mit Additiven, Pigmenten
10 und anderen Zusatzstoffen, die sauren Charakter haben, im allge-
meinen nicht lagerstabil.

Es besteht somit ein begründeter Bedarf an zusätzlichen UV-härt-
baren Beschichtungsmassen, die mit nur sehr geringen Mengen an
15 Photoinitiatoren oder sogar in Abwesenheit von Photoinitiatoren
mit UV-Strahlung durchgehärtet werden können und die vorstehend
genannten Nachteile der Photoinitiator enthaltenden Beschich-
tungsmassen in vermindertem Umfang oder garnicht aufweisen.

20 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, photo-poly-
merisierbare Beschichtungsmassen zu finden, die in geringen
Schichtdicken mit UV-Strahlung auch in Gegenwart von sehr gerin-
gen Mengen an Photoinitiatoren und bevorzugt sogar in Abwesenheit
von Photoinitiatoren weitgehend zu kratzfesten Beschichtungen
25 durchgehärtet werden können. Eine zusätzliche Aufgabe war, dies
mit im Handel zugänglichen und für die Herstellung von Beschich-
tungen geeigneten Materialien zu erzielen.

Es wurde nun gefunden, daß Beschichtungsmassen, die (Meth)acryl-
30 säureester auf der Basis von mindestens zweiwertigen und bevor-
zugt drei- bis vierwertigen aliphatischen Alkoholen enthalten,
mit UV-Strahlen in Gegenwart sehr geringer Mengen und sogar in
Abwesenheit von Photoinitiatoren gehärtet werden können, wenn
diese eine Mindestmenge an C=C-Doppelbindungen sowie zusätzlich
35 in der gleichen oder einer zugesetzten Verbindung eine Mindest-
menge an aliphatischen >CHO-Etherstruktureinheiten enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung
von klebfreien, migrationsarmen Beschichtungen durch UV-Härtung
40 einer mindestens eine olefinisch ungesättigte Verbindung, ggf.
einen Photoinitiator und ggf. übliche Zusätze enthaltenden Be-
schichtungsmasse, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Be-
schichtungsmasse enthält

45 a) mindestens eine (Meth)acrylatgruppierung (A) eines min-
destens zweiwertigen aliphatischen Alkohols in einer
Menge, daß deren C=C-Struktureinheiten (Molekulargewicht

= 24) mindestens 5 und bevorzugt mindestens 15 Gew.% betragen, und

- b) mindestens eine Verbindung mit aliphatischen >CHO-Etherstruktureinheiten (B) in einer Menge, daß die Gewichtsmenge an Wasserstoffatomen H ($M = 1$) der Einheiten (B) mindestens 0,5 und bevorzugt mindestens 2 Gew.% beträgt,

wobei die Struktureinheiten (A) und (B) in verschiedenen Verbindungen und/oder gemeinsam in mindestens einer Verbindung der Beschichtungsmasse enthalten sein können, und die Härtung der Beschichtungsmasse mit UV-Strahlen in Gegenwart von weniger als 0,1 Gew.% eines Photoinitiators oder in Abwesenheit eines Photoinitiators durchgeführt wird, wobei sich die Prozentzahlen jeweils auf die Gesamtmenge der in der Beschichtungsmasse enthaltenen mit UV-Strahlen härtbaren olefinisch ungesättigten Verbindungen beziehen.

Es ist somit ein Kennzeichen des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die verwendeten Beschichtungsmassen Verbindungen mit Acrylester- und/oder Methacrylester-Einheiten (A) aliphatischer mindestens zweiwertiger Alkohole in einer solchen Mindestmenge enthalten, daß deren C=C-Struktureinheiten, gerechnet mit einem Molekulargewicht von $M = 24$, in einer Menge von mindestens 5 und bevorzugt von mindestens 15 Gewichtsprozent der Gesamtmenge der in der Beschichtungsmasse enthaltenen mit UV-Strahlen härtbaren olefinisch ungesättigten Verbindungen und bevorzugt der (Meth)acrylatverbindungen vorliegen. Ein weiteres Kennzeichen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die Beschichtungsmasse aliphatische >CH-O-Etherstruktureinheiten (B) enthält in einer Menge, daß die Menge der H-Atome ($M=1$) der >CH-O-Etherstruktureinheiten mindestens 0,5 und bevorzugt mindestens 2 Gew.% der Gesamtmenge der in der Beschichtungsmasse enthaltenen mit UV-Strahlen härtbaren olefinisch ungesättigten Verbindungen und bevorzugt der (Meth)acrylatverbindungen beträgt.

Die Struktureinheiten (A) und (B) sind bevorzugt gemeinsam in mindestens einer härtbaren Acrylat- und/oder Methacrylatverbindung, bevorzugt in einer Acrylesterverbindung enthalten. Solche Verbindungen, die sowohl Acrylester- und /oder Methacrylester-Gruppierungen als auch >CH-O-Struktureinheiten als aliphatische Etherkomponenten enthalten, sind z.B. im Handel erhältliche (Meth)acrylsäureester von ethoxylierten und/oder propoxylierten Polyalkoholen sowie Methacrylsäureester und bevorzugt Acrylsäureester von Hydroxylgruppenhaltigen Polyethern, wie sie durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid oder von Mischungen derselben an aliphatische Hydroxylverbindungen erhalten werden

können. Beispiele von Verbindungen mit Struktureinheiten (A) und (B) in der gleichen Verbindung sind z.B. Ether(meth)acrylate wie Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, jedoch bevorzugt Methacrylate und insbesondere Acrylate, die durch Alkoxylierung, insbesondere 5 Ethoxylierung und/oder Propoxylierung, von Polyalkoholen, vorzugsweise von solchen mit 2 bis 8 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, und anschließende Veresterung oder Teilveresterung mit Methacrylsäure oder insbesondere Acrylsäure zu Poly(meth)acrylaten erhalten werden. Als Polyalkohole mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen 10 seien genannt Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Trimethylolpropan, Ditrimehtylolpropan, Sorbit, Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Hexandiol, Neopentylglykol und ähnliche. Sehr geeignete Polyalkohole oder Polyalkohol-Mischungen sind solche, die mehr als 2, insbesondere durchschnittlich mindestens 3,5 und besonders 15 bevorzugt mindestens 4 Hydroxylgruppen enthalten. Die dann alkoxylierten Polyalkohole enthalten insbesondere durchschnittlich 1 bis 5 Alkoxygruppen und bevorzugt 1 bis 3 Alkoxygruppen pro Hydroxylgruppe des Polyalkohols, wobei als Alkoxygruppen Ethoxy- und Propoxygruppen bevorzugt sind. Die alkoxylierten Polyalkohole 20 werden dann in an sich bekannter Weise mit Methacrylsäure, Acrylsäure oder Mischungen davon, bevorzugt mit Acrylsäure, zu den entsprechenden Estern oder Teilestern umgesetzt.

Geeignete weitere erfindungsgemäß verwendete Verbindungen mit den 25 Struktureinheiten (A) und (B) in derselben ungesättigten Verbindung sind Polyether(meth)acrylate, mit Ethergruppierungen modifizierte Polyester(meth)acrylate und so modifizierte Epoxyacrylate, wie sie z.B. in P. Oldring, Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, J.Wiley and Sons, New 30 York, and Sita Technology Ltd., London, 1991, insbesondere im Band II (Prepolymers and Reactive Diluents) beschrieben sind. Davon sind die beschriebenen Verbindungen relevant, die die Struktureinheiten in den genannten Mengen enthalten.

35 Wie vorstehend angegeben, müssen die (Meth)acrylat- und >CH-O-Etherstruktureinheiten nicht im gleichen chemischen Molekül in den angegebenen Mengen gebunden sein, sondern diese können auch in verschiedenen Verbindungen enthalten sein. So ist es möglich, daß die Beschichtungsmassen (Meth) acrylate enthalten, denen 40 Etherverbindungen mit den >CH-O-Etherstruktureinheiten in den angegebenen Mengen zugemischt wurden. So können z.B. (Meth)acrylatverbindungen mit insbesondere 2 und bevorzugt mindestens 3,5 (Meth)acrylat-Struktureinheiten im Molekül, wie einem Hexandiol-diacrylat oder Pentaerythrittetraacrylat, Verbindungen zugemischt 45 sein, die die >CH-O-Struktureinheiten in der erforderlichen Menge enthalten, wie Blockcopolymere aus Propylenoxid und Ethylenoxid

oder andere Polyetherverbindungen wie Polyetheracrylate mit einem hinreichenden Anteil an >CH-O-Etherstruktureinheiten.

Photoinitiatoren für die Beschichtungsmassen des erfinderischen
5 Verfahrens werden in Mengen von weniger als 0,1 Gew. %, d.h. 0
bis 0,099 Gew.%, zugegeben, insbesondere in einer Menge von weni-
ger als 0,01 Gew.%, wobei sich die Prozentzahlen auf die Gesamt-
menge der in der Beschichtungsmasse enthaltenen mit UV-Strahlen
härtbaren olefinisch ungesättigten Verbindungen bezieht. Von be-
10 sonderem Vorteil ist, die Beschichtungsmassen in Abwesenheit von
Photoinitiatoren mit UV-Strahlen zu härten. Als Photoinitiatoren
kommen die bekannten Photoinitiatoren in Frage, insbesondere die
des Typs der Benzophenone, Thioxanthere, α -Hydroxyketone, α -Di-
carbonylverbindungen, Acylphosphinoxide, Bis-acylphosphinoxide
15 und Acylphosphinsulfide. Beispiele geeigneter Photoinitiatoren
sind Benzophenon, Hydroxycyclohexylphenylketon, 4-Methylbenzophe-
non, 2,4-Dimethylbenzophenon, 2-Chlorbenzophenon, 4-Methoxybenzo-
phenon, Anthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, Thioxanthon, 1- und
2-Isopropylthioxanthon oder 2,4,6-Dimethylbenzoyldiphenylphos-
20 phinoxid. Nähere Angaben zu Photoinitiatoren können dem Band III
mit dem Titel "Photoinitiators for Free Radical, Cationic, Anio-
nic Polymerisation", 2.Auflage, aus der Reihe von P.Oldring,
"Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings,
Inks & Paints", J.Wiley and Sons, New York and Sita Technology
25 Ltd., London, entnommen werden.

Als UV-Lichtquellen für die UV-Härtung gemäß dem erfindungsgemä-
sem Verfahren sind die üblichen UV-Lampen geeignet, die Strah-
lungsanteile von unter 300 nm aussenden, wie Excimerlampen, ge-
30 pulste Strahler, Laser und Quecksilber-hochdruckstrahler, wobei
Quecksilberhochdruckstrahler bevorzugt sind. Die UV-Härtung der
Beschichtungsmassen kann in Gegenwart von Luft erfolgen, wird je-
doch bevorzugt unter Inertgasatmosphäre wie unter Stickstoff
durchgeführt, wobei im allgemeinen eine höhere Reaktivität er-
35 zielt und schneller gehärtet werden kann.

Neben den Photoinitiatoren können die erfindungsgemäß verwendeten
Beschichtungsmassen lackübliche Zusätze in üblichen Mengen wie
Verlaufhilfsmittel, Entschäumer, Mattierungsmittel, Pigmente,
40 Dispergierhilfsmittel, Lösungsmittel oder Wasser, aber auch zu-
sätzliche Bindemittel und Reaktivverdünner. Bevorzugt sind Be-
schichtungsmassen mit 100 Gew.% Feststoffgehalt. Enthalten die
Beschichtungsmassen Lösungsmittel und/oder Wasser, ist zweckmä-
sig, sie vor der UV-Bestrahlung bei relativ niedrigen Temperatu-
45 ren zu trocknen, z.B. bei 50 bis 80 °C während 15 bis 50 Minuten.

6

Das Auftragen der Beschichtungsmassen auf die Substrate kann mit üblichen Beschichtungsverfahren erfolgen, wie durch Walzen, Rakeln, Spritzen, Giessen, Tauchen etc., passend zur gewünschten Schichtdicke. Die geeignete Schichtdicke bei Klarlackschichten beträgt 5 - 15 μm , allgemein hängt die Schichtdicke natürlich von den Bestandteilen und dem Anwendungszweck der Beschichtungsmasse ab. Die geeignete durchhärtbare Schichtdicke kann unschwierig durch einige Vorversuche ermittelt werden. Die Schichtdicke für eine Härtung von Klarlacken soll bei praktischer Abwesenheit von Photoinitiatoren 15 μm nicht überschreiten.

Erfindungsgemäß verwendete Beschichtungsmassen sind besonders geeignet für Lacke, Druckfarben, Fotoresiste und Druckplatten. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Beschichtungen für die Herstellung von Foliendeckstrichen.

Die nachstehenden Beispiele einschließlich der Vergleichsversuche sollen die Erfindung weiter erläutern, aber nicht beschränken. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht.

Bei 100 Gew.% Festkörper enthaltenden Systemen wurde als Maß der Reaktivität die Bandgeschwindigkeit (m/Min.) bei der UV-Härtung bestimmt, mit der ein Flüssiglackfilm von 8 μm Dicke, aufgetragen mit einem Kastenrakel auf weißes Papier, unter einer undotierten Quecksilberhochdrucklampe (Leistung 120 W/cm Lampenlänge, Lampenabstand zum Substrat 12 cm) durchfahren werden kann, um eine gegenüber dem Fingernagel kratz feste und haftende Beschichtung zu erhalten.

Im Fall von wässrigen Systemen, die physikalisch bei 60 °C während 20-30 Min. getrocknet wurden, wurde nach der UV-Härtung der getrockneten Beschichtungsmassen bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/Min. (UV-Gesamtdosis 640 mJ/cm²) an einem ca. 100 μm dicken Film auf Glas der Härtegrad über Pendeldämpfungsmessungen gemäß DIN 53157 bestimmt.

Die Messungen wurden jeweils an Luft und unter Stickstoff durchgeführt.

Zur Berechnung des Doppelbindungsgehalts wurde die Menge an in der Beschichtungsmasse enthaltenden C=C-Struktureinheiten (auf der Basis des Molekulargewichts M=24) als Gew.% der Gesamtmenge der in der Beschichtungsmasse enthaltenen mit UV-Strahlen härtbaren olefinisch ungesättigten Verbindungen ermittelt. Als Maß für den Gehalt der Beschichtungsmasse an aliphatischen >CHO-Etherstruktureinheiten (B) wurde jeweils die Gesamtmenge der H-Atome

(Molekulargewicht = 1) der vorhandenen Zahl an >CHO-Etherstruktureinheiten in der Beschichtungsmasse errechnet als Gew.% der Gesamtmenge der in der Beschichtungsmasse enthaltenen mit UV-Strahlen härtbaren olefinisch ungesättigten Verbindungen.

5

Beispiele 1-4

Mit Mischungen eines Acrylesters von ethoxyliertem Pentaerythrit (PEA) (Gehalt an C=C (M=24)-Struktureinheiten: 18,8 %; Gehalt an H (M=1) der >CH-O-Etherstruktureinheiten: 3,3 %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren) und unterschiedlichen Mengen von Hydroxycyclohexylphenylketon als Photoinitiator (PI) wurden jeweils 8 µm dicke Filme hergestellt und wie oben angegeben deren Reaktivitäten an Luft und unter Stickstoff bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tab.1, in der Beispiel 1 einen Vergleichsversuch (VV) darstellt.

15

Tabelle 1: Reaktivitäten an Luft bzw. unter N₂ (m/min) bei unterschiedlichen Photoinitiator Mengen

20

| | Beisp.1(VV) | Beisp.2 | Beisp.3 | Beisp.4 |
|-------------------------|-------------|----------------------------|------------|------------|
| Monomeres (Teile) | PEA 100 | PEA 100 | PEA 100 | PEA 100 |
| PI(Teile) | 4 | 0,09 | 0,009 | ohne |
| Reaktiv.Luft | 5 | nicht klebfrei bei 2 m/min | | |
| Reaktiv. N ₂ | >150 | 50 | 25 | 20 |

30

Beispiele 5-8

35

Es wurde wie in den Beispielen 1-4 verfahren, jedoch wurde als Monomeres Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) verwendet (Gehalt an C=C-(M=24)-Struktureinheiten: 15,19 %; Gehalt an H(M=1) der >CH-O-Etherstruktureinheiten: 1,90 %). Die Ergebnisse zeigt Tab.2, in der Beispiel 5 einen Vergleichsversuch (VV) darstellt.

40

8

Tabelle 2: Reaktivitäten an Luft bzw. unter N₂ (m/min)
bei unterschiedlichen Photoinitiatormengen

| | Beisp.5(VV) | Beisp.6 | Beisp.7 | Beisp.8 |
|------------------------|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 5 ----- | | | | |
| Monomeres (Teile) | TPGDA 100 | TPGDA 100 | TPGDA 100 | TPGDA 100 |
| PI (Teile) | 4 | 0,09 | 0,009 | ohne |
| 10 ----- | | | | |
| Reaktiv.Luft | --- nicht klebfrei bei 2 m /min ----- | | | |
| Reaktiv.N ₂ | 130 | 10 | 10 | 10 |
| ----- | | | | |

15

Beispiele 9 bis 12

Es wurde wie in den Beispielen 1 bis 4 verfahren, jedoch eine Mischung von 90 Teilen 1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA) als Komponente 1 und 10 Teilen eines Blockcopolymeren (POPEBC) (Molekulargewicht 5600) aus 60 % Polypropylenoxid (PO) und 40 % Polyethylenoxid als Komponente 2 (Gehalt an C=C (M=24)-Struktureinheiten: 19,12 %; Gehalt an H(M=1) der >CH-O-Etherstruktureinheiten 0,68 %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an 1,6-Hexandioldiacrylat in der

25 Masse) mit unterschiedlichen Mengen an Photoinitiator (PI) zur Filmherstellung verwendet. Die Ergebnisse zeigt Tab.3, worin Beispiel 9 einen Vergleichsversuch (VV) darstellt.

30 Tabelle 3 Reaktivitäten an Luft bzw. unter N₂ (m/min)
bei unterschiedlichen Photoinitiatormengen

| | Beisp.9(VV) | Beisp.10 | Beisp.11 | Beisp.12 |
|------------------------|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 35 ----- | | | | |
| Komp.1 (Teile) | HDDA 90 | HDDA 90 | HDDA 90 | HDDA 90 |
| Komp.2 (Teile) | POPEBC 10 | POPEBC 10 | POPEBC 10 | POPEBC 10 |
| 40 PI(Teile) | 4 | 0,09 | 0,009 | ohne |
| Reaktiv.Luft | --- nicht klebfrei bei 2m/min ----- | | | |
| Reaktiv.N ₂ | 120 | 10 | 5 | 5 |
| 45 ----- | | | | |

Beispiele 13 - 15

Mischungen von unterschiedlichen Mengen von Hydroxycyclohexylphenylketon als Photoinitiator (PI) mit jeweils 25 Teilen eines handelsüblichen Polyetheracrylats (Laromer® PO 43F) als Komponente 1 (PO 43F) und 75 Teilen (auf den Feststoffgehalt bezogen) einer wässrigen Polyurethan-Dispersion (PUR) als Komponente 2 (Gehalt der Mischung an C=C (M=24)-Struktureinheiten: 6,05 %; Gehalt an H(M=1) der >CH-O-Etherstruktureinheiten: 1,13 %) wurden auf Glas physikalisch bei 60 °C 20 Min. lang zu einer Beschichtung getrocknet. Die UV-Härtung erfolgte mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Leistung 120 W/cm, Lampenabstand zum Substrat 12 cm) bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min (UV-Gesamtdosis 640 mJ/cm²) an Luft und unter Stickstoff. An dem resultierenden ca. 100 µm dicken Filmen wurden deren Härtegrade über Pendeldämpfungsmessungen nach König (gemäß DIN 53157) beurteilt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 4, in der Beispiel 13 einen Vergleichsversuch (VV) darstellt.

Tabelle 4 Härten von mit unterschiedlichen Photoinitiatormengen strahlengehärteten Filmen

| | Beisp.13(VV) | Beisp.14 | Beisp.15 |
|--|--------------|----------|----------|
| Komp.1 | PO 43F | PO 43F | PO 43F |
| 25 (Teile) | 25 | 25 | 25 |
| Komp.2 | PUR | PUR | PUR |
| (Teile) | 75 | 75 | 75 |
| 30 PI(Teile) | 4 | 0,09 | 0,009 |
| Pendeldämpfung (sec) nach Härtung 10m/min 35 an Luft | 119 | 104 | 90 |
| Pendeldämpfung (sec) nach Härtung 10m/min 40 unter Stickstoff | 119 | 95 | 85 |

Beispiele 16 und 17

45 Eine Mischung von 25 Teilen eines handelsüblichen Polyetheracrylats (Laromer® PO 43F) und 75 Teilen (auf den Feststoffgehalt bezogen) einer wässrigen Polyurethandispersion (Gehalt der Mischung

10

an C=C(M=24)-Struktureinheiten: 6,05 %; Gehalt der Mischung an H(M=1) der >CH-O-Etherstruktureinheiten: 1,13%) wurde im Fall von Beispiel 16 mit einem Photoinitiatorgemisch von 1,5 Teilen Hydroxycyclohexylphenylketon (PI 1) und 1,5 Teilen Benzophenon (PI 2) 5 vermischt während im Fall von Beispiel 17 ein Photoinitiatorzusatz entfiel. Die Mischungen wurden wie in den Beispielen 13-15 schichtförmig auf Glas aufgetragen, getrocknet und unter UV-Licht gehärtet. Wie in den Beispielen 13-15 wurden Pendeldämpfungsmessungen an den Beschichtungen durchgeführt, jedoch zusätzlich auch 10 Messungen an den getrockneten, aber noch nicht UV-gehärteten Beschichtungen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5, worin Beispiel 16 einen Vergleichsversuch (VV) darstellt.

Tabelle 5 Filmhärten nach Trocknung bzw. anschließender UV-
15 Härtung an Luft bzw. unter Stickstoffatmosphäre

| | Beisp.16 (VV) | Beisp.17 |
|----|--|--------------|
| 20 | Komp.1 (Teile) | PO 43F 25 |
| | Komp.2 (Teile) | PUR 75 |
| 25 | PI 1 (Teile) | 1,5 ohne |
| | PI 2 (Teile) | 1,5 ohne |
| 30 | Pendeldämpfung(sec) nach Trocknung, aber vor UV-Härtung | 59 92 |
| 35 | Pendeldämpfung(sec) nach UV-Härtung 10 m/min an Luft | 115 119 |
| 40 | Pendeldämpfung(sec) nach UV-Härtung 10m/min unter N ₂ | 118 125 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von klebfreien, migrations-
5 und vergilbungsarmen Beschichtungen durch UV-Härtung
einer Beschichtungsmasse, die mindestens eine mit UV-Licht
polymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindung, ggf.
einen Photoinitiator und ggf. übliche Zusätze enthält,
dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse
10 enthält
- a) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer
(Meth)acrylatgruppierung (A) eines mindestens zweiwertigen
aliphatischen Alkohols in einer Menge, daß deren
15 C=C-Struktureinheiten (Molekulargewicht = 24) mindestens
5 Gew.% betragen, und
- b) mindestens eine Verbindung mit aliphatischen >CH-O-
Etherstruktureinheiten (B) in einer Menge, daß die
20 Gewichtsmenge an Wasserstoffatomen H (M = 1) der
Struktureinheiten (B) mindestens 0,5 Gew.% beträgt,
- wobei die Struktureinheiten (A) und (B) in verschiedenen Ver-
bindungen und/oder gemeinsam in mindestens einer Verbindung
25 der Beschichtungsmasse enthalten sein können,
und die UV-Härtung der Beschichtungsmasse in Gegenwart
von weniger als 0,1 Gew.% eines Photoinitiators oder in
Abwesenheit eines Photoinitiators durchgeführt wird, wo-
bei sich die Prozentzahlen jeweils auf die Gesamtmenge
30 der in der Beschichtungsmasse enthaltenen mit UV-Strah-
len härtbaren olefinisch ungesättigten Verbindungen be-
ziehen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
35 die UV-Härtung der Beschichtungsmasse in Abwesenheit von
Photoinitiatoren erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
40 die Beschichtungsmasse bei der UV-Härtung weniger als
0,01 Gew.% eines Photoinitiators, bezogen auf die Ge-
samtmenge der mit UV-Strahlung härtbaren olefinisch un-
gesättigten Verbindungen enthält.

12

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die UV-Härtung der Beschichtungsmasse unter einer Inertgasatmosphäre erfolgt.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die UV-Härtung mit einem Quecksilberhochdruckstrahler als UV-Lichtquelle erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Klarlackbeschichtungen mit einer
10 Schichtdicke von nicht über 15 μm mit UV-Licht gehärtet werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse C=C (M = 24) Struktureinheiten der (Meth)acrylatgruppierungen (A) in einer Menge von mindestens 15 Gew.% enthält, bezogen auf die Gesamtmenge der in der Beschichtungsmasse enthaltenen mit UV-Strahlen
15 härtbaren olefinisch ungesättigten Verbindungen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse Wasserstoffatome H (M = 1) der aliphatischen >CH-O-Etherstruktureinheiten (B) in einer Menge von mindestens 2 Gew.% enthält, bezogen auf die Gesamtmenge der in der Beschichtungsmasse enthaltenen mit UV-
20 Strahlen härtbaren olefinisch ungesättigten Verbindungen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse als Verbindungen mit den
25 Struktureinheiten (A) und (B) (Meth)acrylsäureester von ethoxylierten und/oder propoxylierten Polyalkoholen enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse als Verbindungen, die
30 die Struktureinheiten (A) und (B) gleichzeitig aufweisen, (Meth)acrylsäureester von Polyethylen- und/oder Polypropylen-glykolen enthält.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse als Verbindungen mit den
35 Struktureinheiten (A) und (B) Mischungen von (Meth)acrylsäureestern von Polyalkoholen und Polyethern aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid enthält.
- 45 12. Verfahren zur Herstellung von Foliendeckstrichen nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D4/00 C09D4/06 C08F222/10 C08F222/20 C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 5 945 489 A (LOZA ROMAN ET AL) 31 August 1999 (1999-08-31) the whole document | 1-12 |
| A | ----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 07, 31 July 1996 (1996-07-31) & JP 08 081526 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 26 March 1996 (1996-03-26) abstract ----- | 1-12 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2001

Date of mailing of the international search report

26/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10060

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 5945489 | A | 31-08-1999 | NONE |
| JP 08081526 | A | 26-03-1996 | NONE |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10060

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09D4/00 C09D4/06 C08F222/10 C08F222/20 C08F290/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C09D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 5 945 489 A (LOZA ROMAN ET AL) 31. August 1999 (1999-08-31) das ganze Dokument | 1-12 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 07, 31. Juli 1996 (1996-07-31) & JP 08 081526 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 26. März 1996 (1996-03-26) Zusammenfassung | 1-12 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pollio, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10060

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5945489 A | 31-08-1999 | KEINE | |
| JP 08081526 A | 26-03-1996 | KEINE | |