



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2005 004 091 T2** 2009.01.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 647 585 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2005 004 091.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 021 576.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **01.10.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.04.2006**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.01.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.01.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 175/16** (2006.01)

**C09D 163/10** (2006.01)

**C09D 133/14** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**966790 15.10.2004 US**

(73) Patentinhaber:

**Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, Pa., US**

(74) Vertreter:

**Feldhues, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
51467 Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**Bach, Hermann, Mt. Lebanon PA 15216, US;  
Clemens, Roy B., Moon Township PA 15108-9616,  
US; Galeza, Larry, Mercer PA 16137, US; Gambino,  
Charles A., McDonald PA 15057, US; Grace, Scott  
A., Moon Township PA 15108-9032, US; Dvorchak,  
Michael, Monroeville PA 15146, US; Subramanian,  
Ramesh, Coraopolis PA 15108, US**

(54) Bezeichnung: **Strahlenhärtbare Zusammensetzungen**

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

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

**Beschreibung****HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0001]** UV-härtbare Beschichtungen stellen einen der am schnellsten wachsenden Sektoren der Beschichtungsindustrie dar. In den letzten Jahren hat die UV-Technologie eine Reihe von Marktsegmenten erobert, wie z. B. Faseroptik, optische und druckempfindliche Haftmittel, Anwendungen im Automobilbereich, wie z. B. UV-gehärtete Decklacke und UV-härtbare Pulverbeschichtungen. Die treibende Kraft hinter dieser Entwicklung ist hauptsächlich das Streben nach einer Produktivitätssteigerung von Beschichtungs- und Härtingsverfahren. Bei Anwendungen im Bereich von Automobilreparatlacken, in dem kleine Reparaturen schnell und bei Raumtemperatur durchgeführt werden müssen, verspricht die UV-Technologie eine deutliche Steigerung des Durchgangs bearbeiteter Fahrzeuge in einer Werkstatt. Die Entwicklung von Reparaturlackanwendungen erschließt neue Bereiche für die UV-Technologie. Bedenken in Zusammenhang mit der Sicherheit bei der Verwendung von UV-Lampen in Werkstätten sowie wirtschaftliche Einschränkungen werden die Verwendung hochintensiver Lichtquellen wahrscheinlich verhindern. Ihren Platz nehmen relativ kostengünstige Lampen mit geringer Intensität ein, die nur Strahlen im UV-A-Bereich des elektromagnetischen Spektrums abgeben, wodurch sich neue Herausforderungen für Harzentwickler und -formulierer ergeben.

**[0002]** UV-härtbare Beschichtungszusammensetzungen sind auf dem Gebiet der Erfindung bekannt. US-Patent Nr. 5.684.081 beschreibt eine strahlungshärtbare, wässrige Dispersion, wenngleich nicht auf die Wellenlänge der einzusetzenden Strahlung eingegangen wird. Zusammensetzungen, die unter Einsatz von UV-Strahlung mit geringem UV-B-Gehalt und im Wesentlichen ohne UV-C-Gehalt härter sind, sind ebenfalls bekannt (siehe z. B. US-Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. 2003/0059555 und US-Patent Nr. 6.538.044). Bei den im '044-Patent beschriebenen Zusammensetzungen handelt es sich um mit Duft versehene Lackbeschichtungen, die nichtwässrig sind und nicht auf Urethan-Chemikalien basieren. Die '555-Veröffentlichung beschreibt Zusammensetzungen auf Lösungsmittelbasis, die als Primer nützlich sind. Die Zusammensetzungen darin sind nichtwässrig, und es ist erforderlich, die Beschichtungen nach der Belichtung mit UV-Strahlen und vor dem Polieren des beschichteten Teils mit einem organischen Lösungsmittel zu wischen.

**[0003]** US-Patent Nr. 6.559.225 beschreibt eine wässrige Polyurethan-Dispersion zur Verwendung in Lacken und Beschichtungen. Das '225-Patent beschreibt keine UV-Härtung und deutet an, dass die darin beschriebenen Dispersionen mit strahlungshärtbaren Bindemitteln kombiniert werden können (Spalte 5, Zeilen 17–20). US-Patent Nr. 6.579.932 beschreibt eine wässrige Beschichtungszusammensetzung, die ein Gemisch aus einer Polyurethan/Acrylat-Hybriddispersion und einen Polyurethanharz mit oxidativ trocknenden Gruppen ist. Das '932-Patent beschreibt keine UV-Härtung.

**[0004]** Wässrige, strahlungshärtbare Dispersionen sind ebenfalls bekannt (siehe z. B. die US-Patente Nr. 5.362.773, 6.011.078, 6.479.577, 6.521.702 und 6.541.536).

**[0005]** Nichtwässrige, strahlungshärtbare Zusammensetzungen sind ebenfalls bekannt. WO 01/74499 beschreibt eine Primerzusammensetzung, die eine oder mehrere Verbindungen enthält, die zwei oder mehr ethylenisch ungesättigte, polymerisierbare Gruppen pro Molekül enthalten. Zu den beschriebenen Verbindungen gehören Epoxyacrylate, Urethanacrylate und ungesättigte Polyester. Die darin beschriebenen Zusammensetzungen erfordern auch beträchtliche Mengen relativ niedermolekularer Materialien (wie z. B. Ethylhexylacrylat und Isobornylmethacrylat). Die '499-Veröffentlichung gibt an, dass die darin Beschriebenen Zusammensetzungen durch UV-Strahlung unter Einsatz von UV-Lampen mit einem UV-B:UV-A-Verhältnis von 1:1 oder weniger und im Wesentlichen ohne UV-C-Gehalt gehärtet werden können. Wie in der oben angeführten '555-Veröffentlichung ist es erforderlich, dass die Zusammensetzungen nach der Belichtung mit UV-Strahlen und vor dem Polieren des beschichteten Teils mit einem organischen Lösungsmittel gewischt werden. Ähnliche Zusammensetzungen sind in den veröffentlichten US-Patentanmeldungen US 2003/0045598 und US 2003/045596 sowie den US-Patenten Nr. 4.937.173, 5.013.631, 5.213.875 und 6.509.389 beschrieben.

**[0006]** Strahlungshärtbare Urethanacrylate werden auch in den US-Patenten Nr. 4.380.604, 6.232.360, 6.753.394 und 6.790.485 beschrieben. Schließlich werden strahlungshärtbare Epoxyacrylate in den US-Patenten Nr. 5.726.255, 5.756.829, 6.359.082 und RE 37.488 beschrieben.

**[0007]** Nun wurden Zusammensetzungen entdeckt, die durch Strahlung mit einer Wellenlänge von zumindest 300 nm und vorzugsweise von 320 nm bis 450 nm gehärtet werden können.

## BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0008]** Genauer gesagt betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung, die durch Strahlung mit einer Wellenlänge von 300 nm oder mehr, vorzugsweise durch Strahlung mit einer Wellenlänge von etwa 320 nm bis etwa 450 nm, härter ist. Es ist nicht erforderlich, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit einem Lösungsmittel zu wischen, sondern diese können unmittelbar nach der Bestrahlung poliert werden. Weiters können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Primer, Porenschließer, Füllmassen, Kitte und Deckschichten auf zahlreichen verschiedenen Substraten, wie z. B. Metall-, Holz-, Kork-, Kunststoff-, Leder-, Textil-, Filz-, Glas-, Papier-, Mineral- oder Verbundsubstraten, eingesetzt werden.

**[0009]** Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind nichtwässrige Zusammensetzungen, die kein ethylenisch ungesättigtes Monomer enthalten und Folgendes umfassen:

- A) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 90 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 25 bis etwa 75 Gew.-%, eines ungesättigten (Meth)acrylat-Polymers oder -Oligomers, das aus der aus Folgendem bestehenden Gruppe ausgewählt ist:
  - a) ungesättigtem Urethan(meth)acrylat-Polymer oder -Oligomer, das einen Isocyanatgruppen-Gehalt von 1 Gew.-% oder weniger aufweist und durch Umsetzung von:
    - ai) einem oder mehreren organischen Polyisocyanaten und
    - a ii) einem ungesättigten (Meth)acrylat, das aus der aus Folgendem bestehenden Gruppe ausgewählt ist:
      - 1) 0 bis 100 Gew.-% eines ungesättigten Polyether(meth)acrylatpolyols mit einer OH-Zahl von 30 bis 500 (vorzugsweise von etwa 100 bis etwa 400 und besonders bevorzugt von etwa 200 bis etwa 300), das durch Umsetzen eines Polyetherdiols oder -polyols mit Acryl- und/oder Methacrylsäure hergestellt ist, und
      - 2) 0 bis 100 Gew.-% eines Mono-, Di-, Tri- oder Polyhydroxyl- $C_{1-10}$ -alkyl- oder - $C_{8-10}$ -aryl(meth)acrylats, wobei die Gewichtsprozent der Komponenten a ii) 1) und a ii) 2) auf das Gesamtgewicht der Komponenten a ii) 1) und a ii) 2) bezogen sind und insgesamt 100% ausmachen, bei einem Äquivalentverhältnis von Isocyanat zu Hydroxy von 0,95:1 bis 1:0,95 (und vorzugsweise von etwa 1:1) hergestellt ist,
    - b) einem ungesättigten Polyether(meth)acrylatpolyol mit einer OH-Zahl von 30 bis 100 (vorzugsweise von etwa 30 bis etwa 70 und besonders bevorzugt von etwa 35 bis etwa 65), das durch Umsetzen eines Polyetherdiols oder -polyols mit Acryl- und/oder Methacrylsäure hergestellt ist, und
    - c) Gemischen davon,
  - B) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 90 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 25 bis etwa 75 Gew.-%, eines ungesättigten Epoxy(meth)acrylats, das im Wesentlichen frei von Epoxidgruppen ist und durch Umsetzung von:
    - bi) einer oder mehrerer organischer Verbindungen, die zumindest eine Epoxidgruppe enthalten und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 130 bis 1000 aufweisen,
    - b ii) 1,3 bis 3,0 Carboxyäquivalenten an organischer Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 98 bis 166,
    - b iii) 1 Hydroxyäquivalent eines hydroxylgruppenhaltigen Reaktionsprodukts, das bei einem Äquivalentverhältnis von Carboxy zu Hydroxy von 0,6:1 bis 0,95:1 aus
      - 1) (Meth)acrylsäure und
      - 2) Tri- oder Tetrahydroxyetheralkoholen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 180 bis 1000, die zumindest zwei Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten als Teil einer Etherstruktur enthalten, hergestellt ist,
- bei einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente der Komponenten b ii) bis b iii) zu den Epoxidäquivalenten von Komponente bi) von zumindest 1:1 hergestellt ist,
- C) 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 6 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 1 bis etwa 4 Gew.-%, eines oder mehrerer Photoinitiatoren, worin die Gewichtsprozent der Komponente C) auf das Gewicht der Komponenten A) und B) zusammen bezogen sind und die Gewichtsprozent der Komponenten A) und B) insgesamt 100% ausmachen, und
- D) 0 bis 90% eines Lösungsmittels oder eines Lösungsmittelgemischs, wobei die Gewichtsprozent der Komponente D) auf die kombinierte Gesamtmenge der Komponenten A) und B) bezogen sind.

**[0010]** Bei Komponente A handelt es sich um ein ungesättigtes (Meth)acrylatpolymer oder -oligomer, das aus der aus Urethan(meth)acrylaten, Polyether(meth)acrylaten und Gemischen davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist. Nützliche Urethan(meth)acrylate werden in den US-Patenten Nr. 4.380.604 und 6.753.394 beschrieben. Nützliche Epoxyacrylate werden in den US-Patenten Nr. 5.726.255 und RE 37.448 beschrieben.

**[0011]** Die Bezeichnung "ethylenisch ungesättigtes Monomer" bezieht sich, wie hierin verwendet, auf eine relativ niedermolekulare Verbindung mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von weniger als 250.

## Komponente A)

**[0012]** Komponente A) ist ein ungesättigtes (Meth)acrylatpolymer oder -oligomer, das aus der aus Folgendem bestehenden Gruppe ausgewählt ist:

- a) ungesättigtem Urethan(meth)acrylat-Polymer oder -Oligomer, das einen Isocyanatgruppen-Gehalt von 1 Gew.-% oder weniger aufweist und durch Umsetzung von:
  - ai) einem oder mehreren organischen Polyisocyanaten und
  - a ii) einem ungesättigten (Meth)acrylat, das aus der aus Folgendem bestehenden Gruppe ausgewählt ist:
    - 1) 0 bis 100 Gew.-% eines ungesättigten Polyether(meth)acrylatpolyols mit einer OH-Zahl von 30 bis 500 (vorzugsweise von etwa 100 bis etwa 400 und besonders bevorzugt von etwa 200 bis etwa 300), das durch Umsetzen eines Polyetherdiols oder -polyols mit Acryl- und/oder Methacrylsäure hergestellt ist, und
    - 2) 0 bis 100 Gew.-% eines Mono-, Di-, Tri- oder Polyhydroxyl- $C_{1-10}$ -alkyl- oder - $C_{8-10}$ -aryl(meth)acrylats, wobei die Gewichtsprozent der Komponenten a ii) 1) und a ii) 2) auf das Gesamtgewicht der Komponenten a ii) 1) und a ii) 2) bezogen sind und insgesamt 100% ausmachen, bei einem Äquivalentverhältnis von Isocyanat zu Hydroxy von 0,95:1 bis 1:0,95 hergestellt ist,
- b) einem ungesättigten Polyether(meth)acrylatpolyol mit einer OH-Zahl von 30 bis 100 (vorzugsweise von etwa 30 bis etwa 70 und besonders bevorzugt von etwa 35 bis etwa 65), das durch Umsetzen eines Polyetherdiols oder -polyols mit Acryl- und/oder Methacrylsäure hergestellt ist, und
- c) Gemischen davon.

**[0013]** Wie obenstehend angemerkt werden nützliche Urethan(meth)acrylate (A)a)) in den US-Patenten Nr. 4.380.604 und 6.753.394 beschrieben. Solche Urethan(meth)acrylate werden im Allgemeinen durch das Umsetzen eines oder mehrerer Polyisocyanate mit einem hydroxylgruppenhaltigen, ungesättigten (Meth)acrylat hergestellt.

**[0014]** Geeignete Polyisocyanate umfassen organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen und im Allgemeinen mit einem Molekulargewicht von etwa 144 bis etwa 1000, noch bevorzugter von etwa 168 bis etwa 300. Geeignete Beispiele umfassen Butylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HTI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 3(4)-Isocyanatomethylmethylcyclohexylisocyanat (IMCI), Trimethylhexamethylendiisocyanat (2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat), Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methan-Isomere ( $H_{12}$ MDI), Bis(isocyanatomethyl)methylcyclohexan-Isomere, Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Triphenylmethan-4,4', 4''-triisocyanat oder deren Derivate mit Urethan-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Uretidion-, Iminooxadiazindionstruktur und/oder Gemische davon sowie Gemische von aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten. Die Herstellung solcher Derivate ist bekannt und beispielsweise in den US-Patenten Nr. 3.124.605, 3.183.112, 3.919.218 und 4.324.879 und in dem Europäischen Patent 798.299 beschrieben.

**[0015]** Vorzugsweise werden HDI, IPDI, TDI,  $H_{12}$ MDI und/oder isocyanuratgruppenhaltige Polyisocyanate, die durch die Trimerisierung von HDI, TDI oder IPDI erhalten werden, eingesetzt. HDI und IPDI und Gemische davon sind besonders zu bevorzugen.

**[0016]** Bei der Herstellung des ungesättigten Urethan(meth)acrylats wird das Polyisocyanat in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanat zu OH von 0,95:1 bis 1:0,95 (und noch bevorzugter von etwa 1:1) mit i) einem ungesättigten Polyether(meth)acrylat mit einer OH-Zahl von etwa 30 bis etwa 300, ii) einem Mono-, Di-, Tri- oder Polyhydroxyl- $C_{1-10}$ -alkyl- oder - $C_{6-10}$ -aryl(meth)acrylat oder iii) einem Gemisch davon umgesetzt. Das resultierende ungesättigte Urethan(meth)acrylat hat einen Isocyanatgruppen-Gehalt von weniger als 1 Gew.-%.

**[0017]** Nützliche ungesättigte Polyether(meth)acrylate werden durch Umsetzen eines Polyetherpolyols (mit einer Hydroxylfunktionalität von 2 bis 6) mit Acryl- und/oder Methacrylsäure hergestellt. Geeignete Polyetherpolyole gehören zu jenen, die auf dem Gebiet der Polyurethane bekannt sind, und werden im Allgemeinen durch Umsetzen eines geeigneten Ausgangsmoleküls (wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butanol, Glycerin, Trimethylol, Propen, Hexandiol, Pentaerythrit und dergleichen) mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder einem Gemisch davon hergestellt. Der Polyether wird dann mit Acryl- und/oder Methacrylsäure umgesetzt. Wenn das ungesättigte (Meth)acrylat zur Herstellung des ungesättigten Urethan(meth)acrylats eingesetzt werden soll, wird der Polyether so gewählt, dass ein (Meth)acrylat mit der erforderlichen OH-Zahl hergestellt wird, und die Komponenten werden in solchen Mengen umgesetzt, dass das resultierende ungesättigte Polyether(meth)acrylat eine OH-Zahl von 30 bis 500, vorzugsweise von etwa 100 bis etwa 400 und besonders bevorzugt von etwa 200 bis etwa 300, aufweist. Wenn das ungesättigte (Meth)acrylat als Teil von Komponente

A) oder als gesamte Komponente A) eingesetzt werden soll, wird der Polyether so gewählt, das ein (Meth)acrylat mit der erforderlichen OH-Zahl hergestellt wird und Acrylsäure (und/oder Methacrylsäure) werden in solchen Mengen umgesetzt, dass das resultierende ungesättigte Polyether(meth)acrylat eine OH-Zahl von etwa 30 bis etwa 100, vorzugsweise von etwa 100 bis etwa 400 und besonders bevorzugt von etwa 200 bis etwa 300, aufweist.

**[0018]** Nützliche Mono-, Di-, Tri- oder Polyhydroxyl- $C_{1-10}$ -alkyl- oder - $C_{6-10}$ -aryl(meth)acrylate sind ebenfalls auf dem Gebiet der Polyurethane bekannt. Solche Materialien werden durch Umsetzen relativ niedermolekularer Dirole, Triole und Polyole (wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butanol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexandiol, Pentaerythrit und dergleichen) mit Acryl- und/oder Methacrylsäure in einer solchen Menge hergestellt, dass das resultierende Produkt eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthält. Spezifische Beispiele umfassen Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Triglycerindiacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat und die entsprechenden Methacrylate.

#### Komponente B)

**[0019]** Komponente B) ist ein ungesättigtes Epoxy(meth)acrylat, das im Wesentlichen frei von Epoxidgruppen ist und durch Umsetzen von

- bi) einer oder mehrerer organischer Verbindungen, die zumindest eine Epoxidgruppe enthalten und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 130 bis 1000 aufweisen,
  - bii) 1,3 bis 3,0 (vorzugsweise 1,8 bis 2,2 und besonders bevorzugt von 1,9 bis 2,1) Carboxyäquivalenten an organischer Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 98 bis 166,
  - biii) 1 Hydroxyäquivalent eines hydroxylgruppenhaltigen Reaktionsprodukts, das bei einem Äquivalentverhältnis von Carboxy zu Hydroxy von 0,6:1 bis 0,95:1 aus
    - 1) (Meth)acrylsäure und
    - 2) Tri- oder Tetrahydroxyetheralkoholen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 180 bis 1000, die zumindest zwei Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten als Teil einer Etherstruktur enthalten, hergestellt ist,
- bei einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente der Komponenten bii) bis biii) zu den Epoxidäquivalenten von Komponente bi) von zumindest 1:1 hergestellt wird.

**[0020]** Wie oben angemerkt werden nützliche ungesättigte Epoxy(meth)acrylate in den US-Patenten Nr. 5.726.255, 6.359.082 und RE 37.448 beschrieben.

**[0021]** Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Epoxy(meth)acrylat wird durch Umsetzen einer oder mehrerer organischer Verbindungen, die Epoxidgruppen aufweisen, mit bii) 1,3 bis 3,0 Carboxyäquivalenten einer organischen Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit einem Molekulargewicht von etwa 98 bis etwa 166 und biii) 1 Hydroxyäquivalent OH-Gruppen-hältiger Reaktionsprodukte von 1) (Meth)acrylsäure und 2) Tri- oder Tetrahydroxyetheralkoholen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 180 bis 1000, die zumindest zwei Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten als Teil einer Etherstruktur enthalten, die bei einem COOH/OH-Äquivalentverhältnis von 0,6:1 bis 0,95:1 hergestellt werden.

**[0022]** Im Kontext der vorliegenden Erfindung bezeichnen "Verbindungen mit Epoxidgruppen" organische Verbindungen, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht ( $M_n$ ) von etwa 130 bis etwa 1000 aufweisen und durchschnittlich zumindest eine (vorzugsweise 1,5 bis 6 und noch bevorzugter 1,5 bis 2) Epoxidgruppe pro Molekül enthalten. Ein "Epoxidäquivalent" bezeichnet die Menge an Epoxidverbindungen in Gramm, die ein Mol Epoxidgruppen enthält.

**[0023]** Bevorzugte Verbindungen mit Epoxidgruppen sind jene mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 500. Beispiele umfassen Polyglycidylether von mehrwertigen Phenolen, wie z. B. Pyrocatechol, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Tris(4-hydroxyphenyl)methan und Novolake (d. h. Reaktionsprodukte von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, in Gegenwart eines Säurekatalysators). Polyglycidylether von Bisphenol A sind zu bevorzugen.

**[0024]** Glycidylether von Monoalkoholen, wie z. B. n-Butanol oder 2-Ethylhexanol; Glycidylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Butan-1,4-diol, Buten-1,4-Diol, Hexan-1,6-diol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Polyethylenglykolen; Triglycidylisocyanurat; Polyglycidylthioether von mehrwertigen Thiolen, wie z. B. Bismercaptomethylbenzol; Glycidylester von Monocarbonsäuren, wie z. B. Versätsäuren; und Glycidyl-

lester von mehrwertigen, aromatischen, aliphatischen und cycloaliphatischen Carbonsäuren, wie z. B. Phthalsäurediglycidylester, Isophthalsäurediglycidylester, Terephthalsäurediglycidylester, Tetrahydrophthalsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylester und Hexahydrophthalsäurediglycidylester, sind ebenfalls geeignet.

**[0025]** Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureanhydride (bii)) werden aus folgenden ausgewählt: gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Fumarsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Itaconsäure und/oder die entsprechenden Anhydride; cycloaliphatischen Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureanhydriden mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Norbornendicarbonsäure und/oder Anhydriden davon; und aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 Kohlenstoffatomen oder Anhydride davon, wie z. B. Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

**[0026]** Dicarbonsäureanhydride (bii)) werden aus folgenden ausgewählt: gesättigten, aromatischen oder ungesättigten (cyclo)aliphatischen Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Phthalsäure-, Tetrahydrophthalsäure-, Hexahydrophthalsäure- oder Norbornendicarbonsäureanhydrid. Bei der Berechnung des Verhältnisses von Carboxyäquivalenten (Komponente biii) zu Hydroxyäquivalenten (Komponente bii) entspricht eine Carbonsäureanhydridgruppe zwei Carboxylgruppen.

**[0027]** Komponente biii) wird aus den OH-Gruppen-hältigen Reaktionsprodukten (Meth)acrylsäure mit Tri- oder Tetrahydroxyetheralkoholen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (bestimmt durch Endgruppenanalyse) von 180 bis 1000 und zumindest zwei Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten als Teil einer Etherstruktur. Diese Reaktionsprodukte werden in einem COOH/OH-Äquivalentverhältnis von 0,6:1 bis 0,95:1, vorzugsweise 0,65:1 bis 0,90:1, hergestellt. Die Etheralkohole werden durch Alkoxylierung von geeigneten Ausgangsmolekülen auf bekannte Weise erhalten. Bevorzugte Ausgangsmoleküle sind ethergruppenfreie Tri- oder Tetrahydroxyalkohole, die den Etheralkoholen entsprechen. Beispiele umfassen Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylethanol, Pentaerythrit und Gemische davon. Die Etheralkohole weisen vorzugsweise einen Alkoxyierungsgrad von 2 bis 20, noch bevorzugter von 2 bis 15, auf. Der Alkoxyierungsgrad bezieht sich auf die mittlere Molanzahl an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, die an 1 Mol eines Alkohols als Ausgangsmolekül addiert wurde.

**[0028]** Die Reaktion zwischen den Komponente 1) und 2) erfolgt gemäß bekannten Verfahren, z. B. durch azeotrope Veresterung von (Meth)acrylsäure mit den Etheralkoholen.

**[0029]** Die Reaktion der Epoxide mit den Verbindungen bii) und biii) kann auch in einer Stufe erfolgen, beispielsweise gemäß den Verfahren aus DE-OS 2.429.527 und DE-A 2.534.012 (die den US-Patenten Nr. 4.253.198 bzw. 4.081.492 entsprechen), gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels. Geeignete Lösungsmittel umfassen inerte Lösungsmittel, wie z. B. Butylacetat, Toluol, Cyclohexan und Gemische davon. Falls gewünscht können die Komponenten bii) und biii) vor der Umsetzung mit der epoxidgruppenhaltigen Verbindung umgesetzt werden (siehe US-Patent Nr. 5.726.255 und US-Reissue-Patent Nr. 37.448). Die Reaktion erfolgt im Allgemeinen in Gegenwart von etwa 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Epoxid, an Katalysatoren, wie z. B. tertiären Aminen, quaternären Ammoniumsalzen, Alkalihydroxiden, Alkalisalzen organischer Carbonsäuren, Merpatanen, Dialkylsulfiden, Sulfonium- oder Phosphoniumverbindungen und Phosphinen. Die Verwendung von quaternären Ammoniumsalzen, wie z. B. Triethylbenzylammoniumchlorid, ist besonders zu bevorzugen. Die Reaktion erfolgt bei 20 bis 120°C, vorzugsweise bei 40 bis 90°C.

**[0030]** Die Epoxy(meth)acrylate können gegebenenfalls mit basischen Stickstoffverbindungen in einer Menge modifiziert werden, die ausreicht, um bis zu 0,3 NH-Äquivalente pro Epoxidäquivalent bereitzustellen. Die Modifikationsreaktion kann vor oder nach der Epoxidreaktion mit den Komponenten bii) und biii) erfolgen. Geeignete basische Stickstoffverbindungen umfassen Ammoniak, (cyclo)aliphatische primäre oder sekundäre Mono- oder Polyamine, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 31 bis 300. Beispiele für primäre Amine umfassen Mono- und Diamine, wie z. B. Methylamin, n-Butylamin, n-Hexylamin, 2-Ethylhexylamin, Cyclohexylamin, Ethanolamin, Benzylamin, Ethylendiamin, Diaminobutan-Isomere, Diaminohexan-Isomere und 1,4-Diaminocyclohexan. Beispiele für sekundäre Amine umfassen Dimethylamin, Diethylamin, Diethanolamin, Diisopropanolamin, N-Methylethanolamin und N-Cyclohexylisopropylamin.

**[0031]** Die Reaktion der Epoxidgruppen mit den Stickstoffverbindungen kann gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie z. B. den zuvor angeführten, erfolgen. Die Reaktion erfolgt vorzugsweise ohne Lösungsmittel. Die Reaktionstemperatur beträgt 20 bis 120°C, vorzugsweise 40 bis 90°C.

**[0032]** Die Mengen der Ausgangsverbindungen werden so gewählt, dass die Reaktion zu im Wesentlichen

vollständigem Umsatz der ursprünglich vorhandenen Epoxidgruppen führt.

**[0033]** Um die polymerisierbaren erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte vor unerwünschter vorzeitiger Polymerisation zu schützen, ist es ratsam, während des Herstellungsverfahrens 0,001 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, einschließlich von Hilfsstoffen und Additiven, an Polymerisationshemmern oder Antioxidationsmitteln zuzusetzen, wie z. B. Phenolen und Phenolderivaten, vorzugsweise sterisch gehinderten Phenolen. Weitere geeignete Stabilisatoren werden in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie" (4. Aufl.), Band XIV/1, 433–452, 756, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1961) beschrieben und umfassen 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol, Hydrochinonmonomethylether und/oder Phenothiazin.

#### Komponente C)

**[0034]** Komponente C), der Photoinitiator, kann im Wesentlichen ein beliebiger Photoinitiator sein. Verschiedene Photoinitiatoren können in den strahlungshärtenden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Die herkömmlichen Photoinitiatoren sind jene, die freie Radikale erzeugen, wenn sie Strahlungsenergie ausgesetzt werden. Geeignete Photoinitiatoren umfassen beispielsweise aromatische Ketonverbindungen, wie z. B. Benzophenone, Alkylbenzophenone, Michlers Keton, Anthron und halogenierte Benzophenone. Weitere geeignete Verbindungen umfassen beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Phenylglyoxalsäureester, Anthrachinon und dessen Derivate, Benzylketale und Hydroxyalkylphenone. Veranschaulichende zusätzliche geeignete Photoinitiatoren umfassen 2,2-Diethoxyacetophenon; 2- oder 3- oder 4-Bromacetophenon; 3- oder 4-Allylacetophenon; 2-Acetonaphthon; Benzaldehyd; Benzoin, die Alkylbenzoinether; Benzophenon; Benzochinon; 1-Chloranthrachinon; p-Diacetylbenzol; 9,10-Dibromanthracen-9,10-dichloranthracen; 4,4-Dichlorbenzophenon; Thioxanthon; Isopropylthioxanthon; Methylthioxanthon;  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trichlor-para-t-butylacetophenon; 4-Methoxybenzophenon; 3-Chlor-8-nonylxanthon; 3-Iod-7-methoxyxanthon; Carbazol; 4-Chlor-4'-benzylbenzophenon; Fluoren; Fluorenon; 1,4-Naphthylphenylketon; 1,3-Pentandion; 2,2-Di-secbutoxyacetophenon; Dimethoxyphenylacetophenon; Propiophenon; Isopropylthioxanthon; Chlorthioxanthon; Xanthon; Maleinimide und deren Derivate sowie Gemische davon. Es gibt mehrere geeignete Photoinitiatoren, die im Handel von Ciba erhältlich sind, einschließlich Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 819 (Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid), Irgacure 1850 (ein 50:50-Gemisch aus Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 1700 (ein 25:75-Gemisch aus Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on), Darocur MBF (ein Phenylglyoxalsäuremethylester), Irgacure 2020 Photoinitiatorgemisch (20 Gew.-% Phenylbis(2,3,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid und 80 Gew.-% 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propan) und Darocur 4265 (ein 50:50-Gemisch aus Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on). Die zuvor angeführten Listen dienen ausschließlich der Veranschaulichung und sollen keine geeigneten Photoinitiatoren ausschließen. Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung kennen die Konzentrationen, in denen Photoinitiatoren wirksam eingesetzt werden und im Allgemeinen beträgt die Konzentration nicht mehr als 10 Gew.-% der strahlungshärtbaren Beschichtungszusammensetzung.

**[0035]** Fachleuten auf dem Gebiet der Photochemie ist bewusst, dass Photoaktivatoren in Kombination mit den zuvor angeführten Photoinitiatoren eingesetzt werden können und dass manchmal Synergieeffekte erzielt werden können, wenn solche Kombinationen zum Einsatz kommen. Photoaktivatoren sind auf dem Gebiet der Erfindung bekannt und erfordern keine weitere Beschreibung, um zu erläutern, worum es sich dabei handelt und in welchen Konzentrationen diese wirksam sind. Dennoch können folgende zur Veranschaulichung geeigneter Photoaktivatoren angeführt werden: Methylamin, Tributylamin, Methyl-diethanolamin, 2-Aminoethylethanolamin, Allylamin, Cyclohexylamin, Cyclopentadienylamin, Diphenylamin, Ditolylamin, Trixylylamin, Tribenzylamin, n-Cyclohexylethylenimin, Piperidin, N-Methylpiperazin, 2,2-Dimethyl-1,3-bis(3-N-morpholinyl)propionoxypropan und Gemische davon.

**[0036]** Die Härtung kann auch in Gegenwart von Verbindungen erfolgen, die freie Radikale erzeugen, wie z. B. (Hydro)peroxide, gegebenenfalls in Gegenwart von Beschleunigern und kationisch in Gegenwart von Supersäuren, wie z. B. Phenylsulfoniummetallsalzen.

#### Komponente D)

**[0037]** Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch ein oder mehrere Lösungsmittel in einer Menge von 0 bis etwa 90 Gew.-% enthalten, wobei sich die Gewichtsprozent auf die kombinierte Gesamtmenge der Komponenten A) und B) bezieht. Das Lösungsmittel muss in Bezug auf alle anderen Komponenten inert sein. Geeignete Lösungsmittel umfassen aliphatische und cycloaliphatische  $C_5$ - $C_8$ -Verbindungen, fluorier-

te und/oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, aliphatische Ester, aliphatische Ether und Ketone und bekannte aromatische Lösungsmittel. Spezifische Beispiele für geeignete Lösungsmittel umfassen Ethylacetat, Butylacetat, Toluol, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Methyl-n-amylketon, Isopropanol, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether und Solventnaphtha. Die Formulierungen mit oder ohne Lösungsmittel können in Aerosolbehälter gefüllt werden.

#### Weitere Additive

**[0038]** Wie auf dem Gebiet der Erfindung bekannt ist, sowie in Abhängigkeit von der Anwendung der Beschichtung können zusätzliche Additive eingesetzt werden. Solche Additive umfassen Dispergiermittel, Fließverbesserer, Verdickungsmittel, Entschäumungsmittel, Entlüftungsmittel, Farbstoffe, Füllstoffe, Mattierungsmittel und Netzmittel. Zusätzlich dazu ist es möglich, wenn der zu beschichtende Gegenstand eine Form aufweist, bei der Teile der Beschichtung möglicherweise nicht der Strahlung ausgesetzt werden, Materialien zuzusetzen, die durch Carboxyl-, Hydroxyl- oder Aminogruppen oder Feuchtigkeit vernetzen. Solche Materialien umfassen Carbodiimide, Aziridine, mehrwertige Kationen, Melamin/Formaldehyd, Epoxyharze und Isocyanate.

**[0039]** Bei Verwendung sollten solche Vernetzer in einer Menge von 0,1 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das kombinierte Gewicht der Komponente A) und B), eingesetzt werden.

#### Auftrag und Härtung

**[0040]** Im Allgemeinen werden die Komponenten A) und B) zunächst vermischt, und dann werden Komponente C) und etwaige weitere Additive zugesetzt. Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auf die verschiedensten Substrate durch Aufsprühen, Walzen, Rakelbeschichtung, Gießen, Streichen, Eintauchen, mittels Spachtel oder einer Quetschwalze aufgebracht werden. Ein etwaiges vorhandenes Lösungsmittel kann durch Backen in einem herkömmlichen Ofen bei einer Temperatur von etwa 20 bis etwa 110°C, vorzugsweise von etwa 35 bis etwa 60°C, für einen Zeitraum von etwa 1 bis etwa 10 min, vorzugsweise von etwa 4 bis 8 min, abgedampft werden. Das Lösungsmittel kann auch unter Einsatz von Strahlungsquellen, wie z. B. Infrarot oder Mikrowellen, abgedampft werden.

**[0041]** Wenn das Lösungsmittel abgebacken wurde, wird das beschichtete Substrat UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von etwa 320 bis etwa 450 nm ausgesetzt. Der Abstand zwischen der Oberfläche und der Strahlungsquelle hängt von der Intensität der Lichtquelle ab und sollte im Allgemeinen nicht mehr als 4 ft (~1,2 m) betragen. Die Dauer der Bestrahlung des beschichteten Substrats hängt von der Intensität und Wellenlänge der Strahlung, dem Abstand von den Strahlungsquellen, dem Lösungsmittelgehalt in der Formulierung, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit der Umgebung ab, beträgt aber im Allgemeinen weniger als 15 min und kann auch nur 0,1 s betragen.

**[0042]** Die gehärteten Beschichtungen zeichnen sich durch ihre Polierbarkeit aus.

**[0043]** Wie obenstehend angemerkt sind die Zusammensetzungen unter Einsatz von Strahlungsquellen mit Wellenlängen von zumindest 300 nm und vorzugsweise von etwa 320 bis etwa 450 nm härtbar. Die Strahlung kann durch eine beliebige geeignete Quelle bereitgestellt werden, wie z. B. UV-Lampen mit Infrarotemission oder reduzierter Infrarotemission oder mit Filtern ausgestatteten UV-Lampen zur Eliminierung der Infrarotemissionen oder so genannten LEDs (lichtemittierenden Dioden), die Strahlung in der angegebenen Wellenlänge emittieren. Besonders nützliche im Handel erhältliche Vorrichtungen umfassen Folgende: Panacol UV-H254-Lampe (von Panacol-Elosol GmbH), eine ozonfreie, eisendotierte 250-W-Metallhalogenidlampe mit einem Wellenlängenspektrum von 320 bis 450 nm; Panacol UVF-450 (320 nm bis 450 nm, in Abhängigkeit davon, ob der schwarze, blaue oder klare Filter verwendet wird); Honle UVA HAND 250 CUL (von Honle UV America Inc.) mit einem maximalen UVA-Intensitätsbereich von ~320 bis 390 nm; PMP, 250-W-Metallhalogenidlampe (von Pro Motor Car Products Inc.); Cure-Tek UVA-400 (von H&S Autoshot), mit einer 400-W-Metallhalogenidbirne, wobei die Lampenanordnung zur Steuerung/Eliminierung der von der Lampenquelle ausgehenden Infrarotstrahlung mit verschiedenen Filtern ausgestattet werden kann, wie z. B. blau, hellblau oder klar; Con-Trol-Cure Scarab-250 UV-A Autoshot Lampensystem (von UV Process Supply Inc. – eisendotierte 250-W-Metallhalogenidlampe mit einem Wellenlängenspektrumsausgang von 320 bis 450 nm); Con-Trol-Cure – UV LED Cure-All 415 (von UV Process Supply Inc. – Wellenlängenspektrum von 415 nm mit einem Wattleistungsbetriebsbereich von 2,5 bis 7,95 W); Con-Trol-Cure – UV LED Cure-All 390 (von UV Process Supply Inc. – Spektralwellenlänge von 390 nm mit einem Wattleistungsbetriebsbereich von 2,76 bis 9,28 W); UV H253 UV-Lampe (von UV-Light Technologies – die Einheit enthielt eine eisendotierte 250-W-Metallhalogenidlampe



mit einem schwarzen Glasfilter, um ein Wellenlängenspektrum zwischen 300 und 400 nm zu erzeugen); Radion RX10 Modul – Härtung unter Einsatz einer Lichtquelle mit hochintensivem UV-Licht in festem Zustand von Phoseon Technology; Mikrowellen-UV-System mit niedriger Intensität – Modell QUANT-18/36 (von Quantum Technologies – UV-Intensitätsbereich: 3–30 mW/cm<sup>2</sup>; UV-Spektralbereich: 330–390 nm); WorkLED (von Inretech Technologies unter Verwendung von 400-nm-LED-Anordnungen); Flashlight MC mit 20fachem LED-Adapter (von Inretech Technologies unter Einsatz von 400-nm-LED) und die Philips TL03-Lampe mit einem Strahlungsausgang von mehr als 280 nm.

**[0044]** Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung, ohne ihren Umfang einzuschränken. Sofern nicht anders angegeben, erfolgen alle Prozentangaben in Gewichtsprozent und entsprechen Teile Gewichtsteilen.

**[0045]** In den Beispielen wurden folgende Materialien eingesetzt:

TIC:	TiO <sub>2</sub> R-960 von DuPont
Tronox-A:	Unbehandelter Anatas-Farbstoff von Kerr-McGee Pigments GmbH & Co
Epon 828:	Aromatisches Epoxyharz auf Eisphenol-A- und Epichlorhydrin-Basis mit einem Epoxy-äquivalentgewicht von 190, von Resolution Performance Products
Desmodur N3600:	Niederviskoses Hexamethylendiisocyanat-Trimer, von Bayer Material Science LLC
Barytes1:	Sparmite No. 1 Barytes – Verschnittpigment-Bariumsulfat von Elementis Pigments, Inc.
CC:	Calciumcarbonat, Vicron 15–15, von Whittaker, Clark & Daniels, Inc.
T399:	Talk 399, von Whittaker, Clark & Daniels, Inc.
B318:	Eisenoxidfarbstoff, unter dem Namen Bayferrox 318 M von der Bayer Chemical Corporation erhältlich
CD9052:	Trifunktioneller Säureester-Haftungsverbesserer von Sartomer Inc.
IRG2020:	Photoinitiatorgemisch {20 Gew.-% Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (1819) und 80 Gew.-% 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (D1173)} von Ciba Specialty Chemicals
IRG819:	Irgacure 819 Photoinitiator (Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid) von Ciba Specialty Chemicals

#### Ungesättigtes Acrylatpolymer A1:

**[0046]** Stufe 1: 86 Teile eines Polyetherpolyols mit einer Hydroxylzahl von 250 (12fach ethoxyliertes Trimethylolpropan), 18,7 Teile Acrylsäure, 1,5 Teile p-Toluolsulfonsäure, 0,3 Teile p-Methoxyphenol und 0,02 Teile 2,5-Di-tert-butylhydrochinon wurden zur Bildung einer 70%igen Lösung in Cyclohexan gelöst und unter Rühren und Hindurchleiten von Luft auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Gemisch wurde unter starkem Rückfluss gehalten, bis eine Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g Feststoffe erhalten war. Nachdem das Gemisch auf 50°C abgekühlt war, wurde ein Vakuum angelegt, und das Cyclohexan wurde gemeinsam mit dem Wasser, das sich gebildet hatte, abdestilliert. Das gebildete ungesättigte Polyetheracrylatpolyol (OH-Zahl von etwa 70) wird in der nächsten Stufe zur Herstellung des Urethanacrylats eingesetzt.

**[0047]** Stufe 2: 70 Teile des in Stufe 1 hergestellten ungesättigten Polyetheracrylatpolyols, 10,5 Teile Hydroxyethylacrylat, 20 Teile Isophorondiisocyanat wurden miteinander und mit 0,01 Teilen Dibutylzinndilaurat und 0,01 Teilen p-Methoxyphenol (Polymerisationsinhibitor) vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80°C unter Beobachtung der NCO-Gruppen mittels IR-Spektroskopie gerührt. Nach vollständigem Verbrauch der Isocyanatgruppen wies das resultierende ungesättigte Urethanacrylatharz eine Viskosität von etwa 7.000 mPa·s, gemessen bei 23°C, und einen C=C-Gehalt von 2,7 mol/kg auf.

#### Ungesättigtes Acrylatpolymer A2:

**[0048]** 1 mol Polyetherpolyol mit einer Hydroxylzahl von 550 (4fach ethoxyliertes Trimethylolpropan) wird mit 2,6 mol Acrylsäure in Gegenwart von 1,5 Teilen p-Toluolsulfonsäure, 0,3 Teilen p-Methoxyphenol und 0,02 Teilen 2,5-Di-tert-butylhydrochinon in einer 70%igen Cyclohexanlösung umgesetzt und unter Rühren und Hindurchleiten von Luft auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Gemisch wurde etwa 4 h lang unter starkem Rückfluss gehalten, bis eine Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g Feststoffe erhalten war. Nach dem Abkühlen des Gemischs auf 50°C wurde ein Vakuum angelegt, und das Cyclohexan wurde gemeinsam mit dem Wasser, das sich gebildet hatte, abdestilliert. Das resultierende Polyetheracrylatpolyol wies eine Hydroxylzahl von 50 auf.

## Ungesättigtes Acrylatpolymer A3:

**[0049]** 90,4 Teile eines ungesättigten Polyetheracrylatpolyols mit einer Hydroxylzahl von 50 und 9,6 Teile Isophorondiisocyanat wurden miteinander und mit 0,01 Teilen Dibutylzinndilaurat und 0,01 Teilen p-Methoxyphenol (Polymerisationsinhibitor) vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80°C unter Beobachtung der NCO-Gruppen mittels IR-Spektroskopie gerührt. Nach vollständigem Verbrauch der Isocyanatgruppen wies das resultierende ungesättigte Urethanacrylatharz eine Viskosität von etwa 800 mPa·s, gemessen bei 23°C, und einen C=C-Gehalt von 5,3 mol/kg auf.

## Ungesättigtes Acrylatpolymer A4:

**[0050]** 62,1 Teile Desmodur N3600, 22,9 Teile Hydroxyethylacrylat, 11 Teile Hydroxypropylacrylat und 4,1 Teile 2-Ethyl-1,3-hexandiol wurden miteinander und mit 0,05 Teilen Dibutylzinndilaurat und 0,1 Teilen p-Methoxyphenol (Polymerisationsinhibitor) und 25 Teilen Butylacetat vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80°C unter Beobachtung der NCO-Gruppen mittels IR-Spektroskopie gerührt. Nach vollständigem Verbrauch der Isocyanatgruppen wies das resultierende ungesättigte Urethanacrylatharz eine Viskosität von etwa 6.800 mPa·s, gemessen bei 23°C, auf.

## Ungesättigtes Epoxyacrylat B:

**[0051]** 74 Teile ungesättigtes Acrylatpolymer A2, 7,1 Teile Maleinsäureanhydrid, 16,6 Teile Epon 828 mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 190, 2,5 Teile Diethanolamin wurden miteinander und 0,5% Triethylbenzylammoniumchlorid (Epoxyssäurekatalysator) und 0,01 Teilen p-Methoxyphenol (Polymerisationsinhibitor) vermischt. Das Gemisch wurde unter Rühren und Hindurchleiten von Luft auf 80°C erhitzt. Das Gemisch wurde auf dieser Temperatur gehalten, bis eine Säurezahl von <5 mg KOH/g Feststoffe erhalten war. Das gebildete ungesättigte Epoxyacrylatharz mit 100% Fettstoffanteil wies bei 23°C eine Viskosität von ~8.000 mPa·s und einen C=C-Gehalt von 5 mol/kg auf.

## Beispiel 1:

**[0052]** 50 Gewichtsteile ungesättigtes Acrylatpolymer A1, 50 Gewichtsteile ungesättigtes Epoxyacrylat B und 7,8 Gewichtsteile IRG819 wurden gut miteinander vermischt. Dann wurden 3,4 Gewichtsteile TiO<sub>2</sub>, 41,1 Gewichtsteile CC, 59 Gewichtsteile Verschnittpigment T399 und 0,58 Gewichtsteile B318M langsam unter kontinuierlichem Rühren zum Harzgemisch zugesetzt. Die auf diese Weise hergestellte lösungsmittelfreie Formulierung wurde über Nacht zum Entlüften gelagert. Die Formulierung wurde dann unter Einsatz einer Quetschwalze, einer Beschichtungs rakel oder einer Spachtel in einer Feuchtfilmdicke von 3 mil (76,2 µm) auf ein kaltgewalztes Stahlsubstrat aufgebracht.

**[0053]** Die Platte wurde unter einer UV-A-Lichtquelle mit geringer Intensität (Cure-Tek UVA-400 von H&S Autoshot) 2 min lang in einer Entfernung von 10 Zoll (25,4 cm) gehärtet, wodurch eine klebefreie Oberfläche mit einer Trockenfilmdicke von 1,6 bis 2,0 mil (40,6–50,8 µm) erhalten wurde. Die Formulierung wies ausgezeichnete Haftung an kaltgewalztem Stahl auf, wie mittels Gitterschnittprüfung ermittelt wurde (ASTM D3359-95 und General Motors GM 9071 P Tape Adhesion Test). Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden. Sie wies ausgezeichnetes Deckvermögen auf.

## Beispiel 2:

**[0054]** 50 Gewichtsteile ungesättigtes Acrylatpolymer A1, 50 Gewichtsteile ungesättigtes Epoxyacrylat B und 7,8 Gewichtsteile IRG819 wurden gut miteinander vermischt. Dann wurden 3,4 Gewichtsteile TiO<sub>2</sub>, 41,1 Gewichtsteile CC, 59 Gewichtsteile Verschnittpigment T399, 0,58 Gewichtsteile B318M, 30 Gewichtsteile Haftungsverbesserer CD9052 langsam unter kontinuierlichem Rühren zum Harzgemisch zugesetzt. Die auf diese Weise hergestellte lösungsmittelfreie Formulierung (Pigment/Bindemittel-Verhältnis = 0,8) wurde über Nacht zum Entlüften gelagert. Die Formulierung wurde dann unter Einsatz einer Quetschwalze, einer Beschichtungs rakel oder einer Spachtel in einer Feuchtfilmdicke von 3 mil (76,2 µm) auf ein kaltgewalztes Stahlsubstrat aufgebracht.

**[0055]** Die Platte wurde unter einer UV-A-Lichtquelle mit geringer Intensität (Panacol UV H-254 Lampe – ozonfreie, eisendotierte 250-W-Metallhalogenidlampe mit einem Wellenlängenspektrum von 320–450 nm) 2 min lang in einer Entfernung von 3 Zoll (76,2 cm) gehärtet, wodurch eine klebefreie Oberfläche mit einer Trockenfilmdicke von 1,6 bis 2,0 mil (40,6–50,8 µm) erhalten wurde. Als dieselbe Formulierung auf ähnliche Weise

auf Substrate aufgebracht wurde und einer UV-A-Lichtquelle mit geringer Intensität (Cure-Tek UVA-400 von H&S Autoshot) 2 min lang in einem Abstand von 10 Zoll (25,4 cm) ausgesetzt wurde, wurde eine klebefreie Oberfläche erhalten. Die Formulierung wies ausgezeichnete Haftung an kaltgewalztem Stahl auf, wie mittels Gitterschnittprüfung ermittelt wurde (ASTM D3359-95 und General Motors GM 9071 P Tape Adhesion Test). Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden. Sie wies ausgezeichnetes Deckvermögen auf.

#### Beispiel 3:

**[0056]** Dieselbe Formulierung wie in Beispiel 2 wurde auf dieselbe Weise auf Substrate aus kaltgewalztem Stahl aufgebracht. Die feuchte Beschichtung wurde dann Strahlung aus einer LED-Quelle im Abstand von ¼ Zoll (0,64 cm) unter Einsatz der Vorrichtung Con-Trol-Cure – UV LED Cure-All 415 oder einer Con-Trol-Cure – UV LED Cure-All™ 100-Anordnung (Spektralwellenlänge 390 nm) ausgesetzt. Es wurde eine klebefreie Oberfläche mit guter Lösungsmittelbeständigkeit erhalten. Details sind in Tabelle 1 angeführt. Der Primer wies ausgezeichnete Haftung an kaltgewalztem Stahl auf, wie mittels Gitterschnittprüfung ermittelt wurde (ASTM D3359-95 und General Motors GM 9071 P Tape Adhesion Test). Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden. Sie wies ausgezeichnetes Deckvermögen auf.

Tabelle 1: Durch LED-Strahlung härtpbarer pigmentierter Primer

Testergebnisse	Formulierung aus Beispiel 1	MEK-Doppelreibung
Strahlungsquelle	Zeit/Abstand	
415 C-T-C	1 s/¼ Zoll	>100
C-T-C 390 Anordnung	2 min/6 Zoll	1
"	2 min/5 Zoll	17
"	2 min/4 Zoll	>100

1 Zoll = 2,54 cm

#### Beispiel 4:

**[0057]** Dieselbe Formulierung wie in Beispiel 2 wurde unter Einsatz von 60 Teilen Butylacetat als Lösungsmittel verdünnt. Die Formulierung wurde dann durch Aufsprühen mit einer Luft-Siphonspritzpistole von Binks, Modell Nr. 2001 (Luftdruck 38–40 psi = 0,26–0,28 N/mm<sup>2</sup>) in einer Feuchtfilmdicke von 4 mil (101,6 µm) auf Substrate aus kaltgewalztem Stahl aufgetragen. Die besprühten Platten wurden bei Raumtemperatur 4 min lang luftgetrocknet und dann unter einer UV-A-Lichtquelle mit geringer Intensität (Panacol UV H-254 Lampe – ozonfreie, eisendotierte 250-W-Metallhalogenidlampe mit einem Wellenlängenspektrum von 320–450 nm) 2 min lang in einer Entfernung von 3 Zoll (76,2 cm) gehärtet, wodurch eine klebefreie Oberfläche mit einer Trockenfilmdicke von 1,2 bis 1,5 mil (30,5–38,1 µm) erhalten wurde. Die besprühten Platten wurden auch unter einer UV-A-Lichtquelle mit geringer Intensität (Cure-Tek UVA-400 von H&S Autoshot) 2 min lang in einem Abstand von 10 Zoll (25,4 cm) gehärtet, wodurch eine Trockenfilmdicke von 1,2 bis 1,5 mil (30,5–38,1 µm) erhalten wurde. Die Formulierung wies ausgezeichnete Haftung an kaltgewalztem Stahl auf, wie mittels Gitterschnittprüfung ermittelt wurde (ASTM D3359-95 und General Motors GM 9071 P Tape Adhesion Test). Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden. Sie wies ausgezeichnetes Deckvermögen auf.

**[0058]** Die besprühten Platten wurden in einem herkömmlichen Heißluftofen 8 min lang bei 50°C vorgebacken und dann Strahlung aus einer LED-Quelle im Abstand von ¼ Zoll (0,64 cm) unter Einsatz der Vorrichtung Con-Trol-Cure – UV LED Cure-All 415 ausgesetzt. In weniger als 1 min wurde eine klebefreie Oberfläche mit guter Lösungsmittelbeständigkeit erhalten. Der Primer wies ausgezeichnete Haftung an kaltgewalztem Stahl auf, wie mittels Gitterschnittprüfung ermittelt wurde (ASTM D3359-95 und General Motors GM 9071 P Tape Adhesion Test). Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden. Sie wies ausgezeichnetes Deckvermögen auf.

## Beispiel 5:

**[0059]** 50 Gewichtsteile des ungesättigten Acrylatpolymers A1 und 50 Gewichtsteile des ungesättigten Epoxyacrylats B wurden vermischt, und 5 Gewichtsteile T-TiO<sub>2</sub>, 25 Gewichtsteile des Verschnittpigments T399, 132 Gewichtsteile Barytest Nr. 1, 1,0 Gewichtsteile B318M, 10 Gewichtsteile des Haftungsverbesserers CD9052 wurden langsam unter kontinuierlichem Rühren zum Harzgemisch zugesetzt. 4,4 Gewichtsteile IRG819 wurden getrennt davon in 58,45 Gewichtsteilen Butylacetat gelöst, zum Dispersionsgemisch zugesetzt und gut verrührt. Die auf diese Weise hergestellte Formulierung auf Lösungsmittelbasis (Pigment/Bindemittel-Verhältnis = 1,5) wurde über Nacht zum Entlüften gelagert. Die Formulierung wurde dann durch Aufsprühen mit einer Luft-Siphonspritzpistole von Binks, Modell Nr. 2001 (Luftdruck 38–40 psi = 0,26–0,28 N/mm<sup>2</sup>) in einer Feuchtfilmdicke von 3 mil (76,2 µm) auf Substrate aus kaltgewalztem Stahl aufgetragen.

**[0060]** Die Formulierung wurde unter einer UV-A-Lichtquelle mit geringer Intensität (Panacol UV H-254 Lampe – ozonfreie, eisendotierte 250-W-Metallhalogenidlampe mit einem Wellenlängenspektrum von 320–450 nm) 2 mm lang in einer Entfernung von 3 Zoll (76,2 cm) gehärtet, wodurch eine klebefreie Oberfläche mit einer Trockenfilmdicke von 1,2 bis 1,5 mil (30,5–38,1 µm) erhalten wurde. Die Beschichtung wies ausgezeichnete Haftung in Bezug auf kaltgewalzten Stahl auf, wie mittels Gitterschnittprüfung ermittelt wurde (ASTM D3359-95 und General Motors GM 9071 P Tape Adhesion Test). Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden. Sie wies ausgezeichnetes Deckvermögen auf.

## Beispiel 6:

**[0061]** 50 Gewichtsteile des ungesättigten Acrylatpolymers A1 und 50 Gewichtsteile des ungesättigten Epoxyacrylats B wurden vermischt. 6 Gewichtsteile IRG819 wurden unter kontinuierlichem Rühren langsam zum Harzgemisch zugesetzt. Die auf diese Weise hergestellte Formulierung wurde über Nacht zum Entlüften gelagert. Diese klare Formulierung wurde dann durch Aufsprühen mit einer Luft-Siphonspritzpistole von Binks, Modell Nr. 2001 (Luftdruck 38–40 psi = 0,26–0,28 N/mm<sup>2</sup>) in einer Feuchtfilmdicke von 2 mil (51 µm) auf ein Holzsubstrat aufgetragen.

**[0062]** Durch 8-minütiges Härten der Beschichtung unter einer Panacol UVA 400 Lampe mit geringer Intensität in einer Entfernung von 10 Zoll wurde eine Beschichtung mit hoher Pendelhärte erhalten (Trockenfilmdicke 0,9 bis 1,2 mil = 22,9 bis 30,5 µm). Diese wies ausgezeichnete Haftung am Holzsubstrat auf, wie mittels Gitterschnittprüfung ermittelt wurde (ASTM D3359-95 und General Motors GM 9071 P Tape Adhesion Test). Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden. Sie wies gute Lösungsmittelbeständigkeit und hervorragende Blockbeständigkeit auf.

**[0063]** Der Test in Bezug auf die Blockbeständigkeit wurde wie folgt durchgeführt: Der Test erfolgte 1 h nach dem Härten der Beschichtung. Ein 1" × 1" großes Quadrat Mull wurde auf die Oberfläche der Beschichtung aufgelegt. Dann wurde ein Druck von 2 psi (1,38 × 10<sup>-2</sup> N/mm<sup>2</sup>) auf den Mull ausgeübt, indem ein Gewicht aufgelegt wurde. Nach 24 h wurden das Gewicht und der Mull entfernt, und die Beschichtungs Oberfläche wurde in Bezug auf Schäden/Veränderungen untersucht.

## Beispiel 7:

**[0064]** 50 Gewichtsteile des ungesättigten Acrylatpolymers A1 und 50 Gewichtsteile des ungesättigten Epoxyacrylats B wurden vermischt. 30 Gewichtsteile des Haftungsverbesserers CD9052 und 7,8 Gewichtsteile IRG819 wurden unter kontinuierlichem Rühren langsam zum Harzgemisch zugesetzt. Die auf diese Weise hergestellte Formulierung wurde über Nacht zum Entlüften gelagert. Diese klare Formulierung wurde dann durch Aufsprühen mit einer Luft-Siphonspritzpistole von Binks, Modell Nr. 2001 (Luftdruck 38–40 psi = 0,26–0,28 N/mm<sup>2</sup>) in einer Feuchtfilmdicke von 2 mil (51 µm) auf ein Holzsubstrat aufgetragen.

**[0065]** Durch 8-minütiges Härten der Beschichtung unter einer Panacol UVA 400 Lampe mit geringer Intensität in einer Entfernung von 10 Zoll (25,4 cm) wurde eine Beschichtung mit hoher Pendelhärte erhalten (Trockenfilmdicke 0,9 bis 1,2 mil = 22,9 bis 30,5 µm). Diese wies ausgezeichnete Haftung am Holzsubstrat auf, wie mittels Gitterschnittprüfung ermittelt wurde (ASTM D3359-95 und General Motors GM 9071 P Tape Adhesion Test). Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden. Sie wies gute Lösungsmittelbeständigkeit und eine hervorragende Blockbeständigkeit auf.

## Beispiel 8:

**[0066]** Dieselbe Formulierung wie in Beispiel 7 wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 7 auf ein Substrat aus kaltgewalztem Stahl aufgebracht, wonach sie Strahlung aus einer LED-Quelle im Abstand von  $\frac{1}{4}$  Zoll (0,64 cm) unter Einsatz der Vorrichtung Con-Trol-Cure – UV LED Cure-All™ 415 ausgesetzt wurde. Die Details in Bezug auf die Bestrahlungsdauer sind in Tabelle 2 angeführt. Es wurde eine klebefreie Oberfläche mit guter Lösungsmittelbeständigkeit erhalten. Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden.

Tabelle 2: Durch LED-Strahlung härtbare klares Versiegelungsmittel

Testergebnisse	Formulierung aus Beispiel 1	MEK-Doppelreibung
Strahlungsquelle	Zeit/Abstand	
415 C-T-C	1 s/ $\frac{1}{4}$ Zoll	37
"	3 s/ $\frac{1}{4}$ Zoll	80
"	4 s/ $\frac{1}{4}$ Zoll	100
"	5 s/ $\frac{1}{4}$ Zoll	100

1 Zoll = 2,54 cm

## Beispiel 9:

**[0067]** 50 Gewichtsteile ungesättigtes Acrylatpolymer A2, 50 Gewichtsteile ungesättigtes Epoxyacrylat B und 7,8 Gewichtsteile IRG819 wurden gut miteinander vermischt. Dann wurden 3,4 Gewichtsteile TiO<sub>2</sub>, 41,1 Gewichtsteile CC, 59 Gewichtsteile Verschnittpigment T399, 0,58 Gewichtsteile B318M langsam unter kontinuierlichem Rühren zum Harzgemisch zugesetzt. Die auf diese Weise hergestellte lösungsmittelfreie Formulierung wurde über Nacht zum Entlüften gelagert. Die Formulierung wurde dann unter Einsatz einer Quetschwalze, einer Beschichtungs rakel oder einer Spachtel in einer Feuchtfilmdicke von 6 mil (152,4 µm) auf ein kaltgewalztes Stahlsubstrat aufgebracht.

**[0068]** Die Formulierung wurde unter einer UV-A-Lichtquelle mit geringer Intensität (H&S Autoshot UVA 400 Lampe mit einem Wellenlängenspektrum von 320 bis 450 nm) 2 min lang in einer Entfernung von 3 Zoll (7,62 cm) gehärtet, wodurch eine klebefreie Oberfläche mit einer Trockenfilmdicke von 1,6 bis 2,0 mil (40,6–50,8 µm) erhalten wurde. Die Formulierung wies ausgezeichnete Haftung an kaltgewalztem Stahl auf, wie mittels Gitterschnittprüfung ermittelt wurde (ASTM D3359-95 und General Motors GM 9071 P Tape Adhesion Test). Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden. Sie wies ausgezeichnetes Deckvermögen auf.

## Beispiel 10:

**[0069]** 50 Gewichtsteile ungesättigtes Acrylatpolymer A3, 50 Gewichtsteile ungesättigtes Epoxyacrylat B und 7,8 Gewichtsteile IRG819 wurden gut miteinander vermischt. Dann wurden 3,4 Gewichtsteile TiO<sub>2</sub>, 41,1 Gewichtsteile CC, 59 Gewichtsteile Verschnittpigment T399, 0,58 Gewichtsteile B318M langsam unter kontinuierlichem Rühren zum Harzgemisch zugesetzt. Die auf diese Weise hergestellte lösungsmittelfreie Formulierung wurde über Nacht zum Entlüften gelagert. Die Formulierung wurde dann unter Einsatz einer Quetschwalze, einer Beschichtungs rakel oder einer Spachtel in einer Feuchtfilmdicke von 3 mil (76,2 µm) auf ein kaltgewalztes Stahlsubstrat aufgebracht.

**[0070]** Die Formulierung wurde unter einer UV-A-Lichtquelle mit geringer Intensität (H&S Autoshot UVA 400 Lampe mit einem Wellenlängenspektrum von 320 bis 450 nm) 2 min lang in einer Entfernung von 3 Zoll (7,62 cm) gehärtet, wodurch eine klebefreie Oberfläche mit einer Trockenfilmdicke von 1,6 bis 2,0 mil (40,6–50,8 µm) erhalten wurde. Die Formulierung wies ausgezeichnete Haftung an kaltgewalztem Stahl auf, wie mittels Gitterschnittprüfung ermittelt wurde (ASTM D3359-95 und General Motors GM 9071 P Tape Adhesion Test). Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden. Sie wies ausgezeichnetes Deckvermögen auf.

## Beispiel 11:

**[0071]** 50 Gewichtsteile ungesättigtes Acrylatpolymer A4, 50 Gewichtsteile ungesättigtes Epoxyacrylat B und 7,8 Gewichtsteile IRG819 wurden gut miteinander vermischt. Dann wurden 3,4 Gewichtsteile  $\text{TiO}_2$ , 41,1 Gewichtsteile CC, 59 Gewichtsteile Verschnittpigment T399, 0,58 Gewichtsteile B318M langsam unter kontinuierlichem Rühren zum Harzgemisch zugesetzt. Die auf diese Weise hergestellte lösungsmittelfreie Formulierung wurde über Nacht zum Entlüften gelagert. Die Formulierung wurde dann unter Einsatz einer Quetschwalze, einer Beschichtungs rakel oder einer Spachtel in einer Feuchtfilmdicke von 3 mil (76,2  $\mu\text{m}$ ) auf ein kaltgewalztes Stahlsubstrat aufgebracht.

**[0072]** Die Formulierung wurde unter einer UV-A-Lichtquelle mit geringer Intensität (H&S Autoshot UVA 400 Lampe mit einer spektralen Wellenlänge von 320 bis 450 nm) 2 min lang in einer Entfernung von 3 Zoll (7,62 cm) gehärtet, wodurch eine klebefreie Oberfläche mit einer Trockenfilmdicke von 1,6 bis 2,0 mil (40,6–50,8  $\mu\text{m}$ ) erhalten wurde. Die Formulierung wies ausgezeichnete Haftung an kaltgewalztem Stahl auf, wie mittels Gitterschnittprüfung ermittelt wurde (ASTM D3359-95 und General Motors GM 9071 P Tape Adhesion Test). Die Beschichtung konnte unmittelbar nach dem Härten mit Nr. 320-Poliersandpapier poliert und grundiert werden. Sie wies ausgezeichnetes Deckvermögen auf.

### Patentansprüche

1. Nichtwässrige Zusammensetzung, die kein ethylenisch ungesättigtes Monomer enthält und Folgendes umfasst:

A) 1 bis 99 Gew.-% eines ungesättigten (Meth)acrylat-Polymers oder -Oligomers, das aus der aus Folgenden bestehenden Gruppe ausgewählt ist:

a) ungesättigtem Urethan(meth)acrylat-Polymer oder -Oligomer, das einen Isocyanatgruppen-Gehalt von 1 Gew.-% oder weniger aufweist und durch Umsetzung von:

ai) einem oder mehreren organischen Polyisocyanaten und

aii) einem ungesättigten (Meth)acrylat, das aus der aus folgenden bestehenden Gruppe ausgewählt ist:

1) 0 bis 100 Gew.-% eines ungesättigten Polyether(meth)acrylatpolyols mit einer OH-Zahl von 30 bis 500, das durch Umsetzen eines Polyetherdiols oder -polyols mit Acryl- und/oder Methacrylsäure hergestellt ist, und

2) 0 bis 100 Gew.-% eines Mono-, Di-, Tri- oder Polyhydroxy- $\text{C}_{1-10}$ -alkyl- oder - $\text{C}_{8-10}$ -aryl(meth)acrylats, wobei die Gewichtsprozent der Komponenten aii)1) und aii)2) auf das Gesamtgewicht der Komponenten aii)1) und aii)2) bezogen sind und insgesamt 100% ausmachen,

bei einem Äquivalentverhältnis von Isocyanat zu Hydroxy von 0,95:1 bis 1:0,95 hergestellt ist,

b) einem ungesättigten Polyether(meth)acrylatpolyol mit einer OH-Zahl von 30 bis 100, das durch Umsetzen eines Polyetherdiols oder -polyols mit Acryl- und/oder Methacrylsäure hergestellt ist, und

c) Gemischen davon,

B) 1 bis 99 Gew.-% eines ungesättigten Epoxy(meth)acrylats, das im Wesentlichen frei von Epoxidgruppen ist und durch Umsetzung von:

bi) einer oder mehrerer organischer Verbindungen, die zumindest eine Epoxidgruppe enthalten und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 130 bis 1000 aufweisen,

bii) 1,3 bis 3,0 Carboxyäquivalenten an organischer Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 98 bis 166,

biii) 1 Hydroxyäquivalent eines hydroxylgruppenhaltigen Reaktionsprodukts, das bei einem Äquivalentverhältnis von Carboxy zu Hydroxy von 0,6:1 bis 0,95:1 aus

1) (Meth)acrylsäure und

2) Tri- oder Tetrahydroxyetheralkoholen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 180 bis 1000 und zumindest zwei Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten als Teil einer Etherstruktur hergestellt ist,

bei einem Verhältnis der reaktiven Äquivalente der Komponenten bii) bis biii) zu den Epoxidäquivalenten von Komponente bi) von zumindest 1:1 hergestellt ist,

C) 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Photoinitiatoren, worin die Gewichtsprozent der Komponente C) auf das Gewicht der Komponenten A) und B) zusammen bezogen sind und die Gewichtsprozent der Komponenten A) und B) insgesamt 100% ausmachen, und

D) 0 bis 90% eines Lösungsmittels oder eines Lösungsmittelgemischs, wobei die Gewichtsprozent der Komponente D) auf die kombinierte Gesamtmenge der Komponenten A) und B) bezogen sind.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die etwa 10 bis etwa 90 Gew.-% an Komponente A), etwa 10 bis etwa 90 Gew.-% an Komponente B) und etwa 0,5 bis etwa 6 Gew.-% an Komponente C) umfasst.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die etwa 25 bis etwa 75 Gew.-% an Komponente A), etwa 25 bis etwa 75 Gew.-% an Komponente B) und etwa 1 bis etwa 4 Gew.-% an Komponente C) umfasst.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin Komponente aii)1) eine OH-Zahl von etwa 100 bis etwa 400 aufweist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin Komponente aii)1) eine OH-Zahl von etwa 200 bis etwa 300 aufweist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Äquivalentverhältnis von Isocyanat zu Hydroxy etwa 1:1 beträgt.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die OH-Zahl von Komponente A)b) etwa 30 bis etwa 70 beträgt.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin die OH-Zahl von Komponente A)b) etwa 35 bis etwa 65 beträgt.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin etwa 1,8 bis etwa 2,2 Carboxyäquivalente an organischer Dicarbonsäure oder deren Anhydrid (Komponente bii)) umgesetzt sind.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin etwa 1,9 bis etwa 2,1 Carboxyäquivalente an organischer Dicarbonsäure oder deren Anhydrid (Komponente bii)) umgesetzt sind.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin Komponente bi) durchschnittlich 1,5 bis 6 Epoxidgruppen pro Molekül enthält.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, worin Komponente bi) durchschnittlich 1,5 bis 2 Epoxidgruppen pro Molekül enthält.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Äquivalentverhältnis von Carboxy zu Hydroxy (Komponente biii)) 0,65:1 bis 0,9:1 beträgt.
14. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Substrats, wobei zunächst eine Beschichtungszusammensetzung auf das Substrat aufgebracht wird und das resultierende beschichtete Substrat Strahlung ausgesetzt wird, wobei die Verbesserung darin besteht, dass es sich bei der Zusammensetzung um eine Zusammensetzung nach Anspruch 1 handelt und die Strahlung eine Wellenlänge von 300 nm oder mehr aufweist.
15. Beschichtetes Substrat, hergestellt nach einem Verfahren nach Anspruch 14.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen